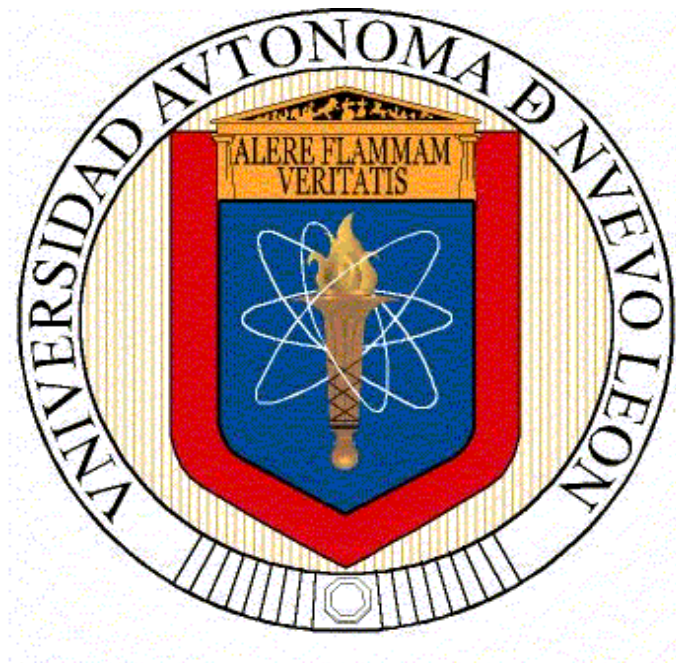


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos
transparentes con aplicaciones ópticas**

Por
Alvaro Hernán Bedoya Calle

**Como requisito parcial para obtener el título de Doctor en
Ingeniería con Especialidad en Materiales.**

Febrero, 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



Tesis

**Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos
transparentes con aplicaciones ópticas**

Por

Alvaro Hernán Bedoya Calle

**Como requisito parcial para obtener el título de Doctor en
Ingeniería con Especialidad en Materiales.**

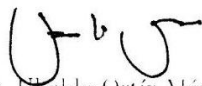
Febrero, 2015

Acta

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELECTRICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA DE MATERIALES

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis "*Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones ópticas*" realizada por el alumno *Álvaro Hernán Bedoya Calle* con número de matrícula **1577132** sea aceptada para su defensa como opción al grado de *Doctor en Ingeniería* con especialidad en *Materiales*.

El Comité de Tesis:



Dr. Ubaldo Ortiz Méndez
Director - Asesor



Dr. Alejandro Torres Castro
Secretario - Revisor



Dr. Manuel García Méndez
1er Vocal - Revisor



Dr. Enrique Manuel López Cuellar
2do Vocal - Revisor



Dra. Diana Berenice Hernández Uresti
3er Vocal - Revisor

San Nicolás de los Garza, Nuevo León a ~~20~~ 30 de enero de 2015.

Resumen

Los óxidos transparentes conductores (TCO's) son materiales compuestos conformados por oxígeno y un metal, que presentan una combinación única de alta estabilidad química, alta concentración electrónica y alta transparencia óptica. Por esta razón, el procesamiento de TCO's en película delgada va orientado hacia aplicaciones específicas tales como ventanas ópticas en celdas solares, sensores de gases, electrodos en dispositivos de pantallas planas, ventanas inteligentes.

En este proyecto se trabajó en la síntesis experimental de dos TCO's relevantes tanto en investigación fundamental como en aplicaciones tecnológicas: el óxido de indio (In_2O_3) y el óxido de estaño (SnO_2). Ambos TCO's se depositaron por la técnica de erosión iónica reactiva por corriente directa (DC). Para el análisis de las películas se utilizaron varias técnicas de caracterización: difracción de rayos X, espectroscopia UV-Visible, resistividad eléctrica, efecto Hall, así como microscopías electrónica de barrido y de fuerza atómica. Se fabricó también una bicapa de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, la cual se caracterizó además con espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS). En esta tesis se reporta por primera vez la síntesis y caracterización de esta bicapa, la cual abre una línea de investigación en el área de interfaces. Asimismo, se desarrolló e implementó un procedimiento, basado en los modelos ópticos, tal que permite obtener parámetros que se utilizan para evaluar a cualquier película delgada TCO como potencial metamaterial. Las propiedades de las muestras se analizaron en función de la temperatura aplicada post-depósito: temperatura ambiente (TA), 100°C, 200°C, 300°C, bajo una atmósfera de argón o argón-oxígeno.

Los resultados confirman que las películas presentan un crecimiento de tipo policristalino. Además, la calidad cristalina tiende a incrementarse como función del incremento de la temperatura. El In_2O_3 creció con estructura cúbica bcc ($a=10.11$ Å, ICDD #71-2195). A partir de 200°C, se detectaron trazas de la fase romboédrica ($a=5.490$ Å, $c=14.520$ Å, ICDD #73-1809). Asimismo, el SnO_2 creció con estructura tetragonal ($a = 4.737$ Å, $c = 3.186$ Å, ICDD #88-0287). Las películas de In_2O_3 poseen una transparencia promedio del 90 % en una ventana de 500 nm a 1100 nm.

El borde de absorción se recorre al azul como función de la temperatura, de $E_g=3.3$ eV a $E_g=3.7$ eV por el efecto Burstein-Moss. Por otra parte, la bicapa presentó una interfaz claramente definida, sin difusión de especies metálicas. Al incrementarse la temperatura, de TA a 400°C, se detectaron dos fases de óxido de estaño: SnO_2 y SnO , en un porcentaje atómico de $\approx 70\%:30\%$, respectivamente.

Se concluye que los parámetros y valores obtenidos de las películas como son el texturizado y espesor homogéneo, alta transparencia, crecimiento preferencial, ancho prohibido y resistividad eléctrica, son comparables a los que se requieren del In_2O_3 y SnO_2 en película delgada para aplicaciones optoelectrónicas.

Palabras Claves: TCO's, DC Magnetron sputtering, XPS, SEM, heteroestructura, óxido de indio, óxido de estaño, dispositivos optoelectrónicos, dispositivos terahertz.

Esta tesis puede ser citada:

A.H Bedoya-Calle, Fabricación y caracterización de películas delgadas de óxidos transparentes con aplicaciones ópticas, UANL-FIME, Tesis Doctoral, (México, 2015).

Publicaciones y trabajo científico



Publicaciones en literatura científica

1. Juan Camilo Valencia Estrada, Álvaro Hernán Bedoya Calle and Daniel Malacara Hernandez *Explicit representations of all refractive optical interfaces without spherical aberration*, J. Opt. Soc. Am. A 30, 1814-1824 (2013).
2. Álvaro H, Bedoya and Juan C, Valencia. *Regression and correlation of optical surfaces of revolution in canonical form known the radii of curvature*. Rev. EIA. Escuela de Ingeniería de Antioquia, , n.12, pags 91-111. ISSN 1794-1232. (2009).
3. Álvaro H, Bedoya y Juan C, Valencia. *Explicit parallel curves non-degenerate conic curves for the turned CNC of aspheric-conic lenses and mirrors*. Revista EIA, Escuela de Ingeniería de Antioquia n. 10, pags. 31-43. ISSN 1794-1237 (2008).
4. *Aceptado 17/07/2014*: Alvaro Bedoya-Calle, M. García-Méndez, Alejandro Torres-Castro, Sadasivan Shaji and Ubaldo Ortiz-Méndez *Chemical Characterization of DC-sputtered In₂O₃ films with a top SnO₂ Layer*. Journal of Nano research.

5. *Aceptado* 10/02/2015: Manuel García-Méndez, Ricardo Rangel-Segura, Victor Coello, Eduardo Martinez-Guerra, Álvaro Bedoya-Calle. *Influence of Ce-doping on the structural and optoelectronic properties of RF-sputtered ZnO films*. Optical and Quantum Electronics.
6. *Enviado* 05/08/2014: Manuel García-Mendez, Álvaro Bedoya-Calle, Ricardo Rangel-Segura, Victor Coello. *Investigation of the optical and structural properties of RF-sputtered ZnO thin-film submitted to an annealing regime at various temperatures* for consideration for publication in Optik - International Journal for Light and Electron Optics.

Conferencias

1. Alejandro Torres Castro, Álvaro Bedoya Calle, Manuel García Mendez, Ubaldo Ortiz Mendez, Manuel Lopez Cuellar, *Advances in deposition of heterostructured In₂O₃-SnO₂ thin films by DC magnetron sputtering* presented in the symposium 4F, Advances in Thin Film Processing at the XXII International Materials Research Congress. Cancún, August 11 - 15, 2013.
2. Manuel García Mendez, Álvaro Bedoya Calle, Ricardo Rangel Segura, Santos Morales Rodriguez, *Structural and optical characterization of ZnO thin films grown by reactive magnetron sputtering* presented in the symposium 5C, Structural and Chemical Characterization of Metals Alloys and Compounds at the XXII International Materials Research Congress. Cancún, August 11 - 15, 2013.
3. Bedoya, A. Torres-Castro, M. García-Mendez, and U. Ortiz-Mendez, *Synthesis of Transparent Conductive Thin Films of In₂O₃ and SnO₂ by DC Magnetron Sputtering*, in Renewable Energy and the Environment Optics and Photonics Congress, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2012), paper LM4A.4.
4. International Conference, Faculty of Mechanical and Electrical Engineering at the Autonomous University of Nuevo León. Lecture: *Synthesis of transparent conductive thin films of In₂O₃ and SnO₂ by DC magnetron sputtering*. Noviembre 9. UANL-FIME. México. 2012.
5. 4° Congreso y Exposición de la Industria del Acero, CONAC. Asistente, Staff AIST-México. Octubre 3, 4 y 5. Centro Convex, Monterrey, Nuevo León. México 2010.

6. II International Congress and Modeling training in Basic Sciences. Conferencista: “Modelo matemático de la cámara anterior del ojo humano”. ISSN 978-958-8348-89-6, pág 97. Mayo 5,6 y 7. University of Medellín, Colombia. 2010.
7. Conference on Research. Oral: *Trigonometría elíptica para su uso en ingeniería (Elliptical trigonometry for use in engineering)*. ISSN 2027-0313, pág 84-92. October 1. Antioquia School Engineering. EIA. Envigado 2009.
8. Days of applied sciences. Oral: *Trigonometría elíptica para su uso en ingeniería (Elliptical trigonometry for use in engineering)*. September 30. EAFIT University. Medellín 2009.

Patentes

- J. Valencia and A. Bedoya, *Lentes esféricas ovales*. Patent: Id ficha: 5420977 Patente de Invención. Clasificación:G02B13/00 (2006-01); MX/a/2012/010025. Estatus: Exámen de fondo.

Revisor de artículos científicos (Article Tracking System. OSA-OpticsInfoBase.org.)

- Revista: Optics Letters Manuscrito ID:231591,Titulo: Dispersions for GaSe measured by THz-TDS, Revisión presentada: 5 ene 2015.
- Revista: Applied Optics. Manuscrito ID:225402,Titulo: Analysis of tunable negative refraction in a lossy and extrinsic semiconductor, Revisión presentada: 29 oct 2014.
- Revista: Optics Express. Manuscrito ID:211630,Titulo: Temperature dependence of radiative recombination time in ZnO nanorods under external magnetic field of 6 T. Revisión presentada: 15 jun 2014.
- Revista: Optics Express. Manuscrito ID:163689,Titulo: Fabrication of semiconductor-polymer compound nonlinear photonic crystal slab with highly uniform infiltration based on nano-imprint lithography technique Revisión presentada: 08 abr 2012.

Agradecimientos

Al personal científico y administrativo de la división de estudios de Postgrado de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica-FIME, de los cuales recibí apoyo y el privilegio de llevar algunas materias y complementar mi formación académica. A mis compañeros de postgrado. Al centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología CIIDIT de la UANL, en especial a su Director el Dr Ubaldo Ortiz Méndez por asesorar y facilitar todos los recursos necesarios para desarrollo del proyecto de tesis. Al Dr. Manuel García Méndez del laboratorio de “Películas Delgadas” de la división de estudios de postgrado de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas-FCFM que con su amplia experiencia contribuyo al desarrollo de la parte experimental y revisión de los resultados. Un especial agradecimiento para la Dra Graciela González Farias del CIMAT y al Dr Francisco Caro Lopera de la Universidad de Medellín Colombia, quienes potenciaron mi carrera y me ofrecieron su amistad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México CONACyT, por su apoyo económico mediante una beca nacional, registro 370279.

Índice general

Resumen	4
Publicaciones y trabajo científico	6
Agradecimientos	9
1. Introducción	16
1.1. Películas delgadas	16
1.2. Óxidos metálicos transparentes	18
1.3. Materiales	20
1.3.1. Óxido de Indio In_2O_3	20
1.3.2. Óxido de estaño (SnO_2).	21
1.4. Justificación y pertinencia del proyecto	22
1.5. Hipótesis y objetivos	23
2. Materiales y métodos	25
2.1. Técnica de Erosión iónica reactiva	25
2.1.1. Equipo experimental	33
2.2. Técnicas de caracterización	35
2.2.1. Difracción de rayos-X	35
2.2.2. AFM y SEM	38
2.2.3. Resistividad y efecto Hall	40
2.2.4. XPS	43
2.2.5. Espectroscopía UV-Vis	46
3. Modelos físicos para caracterización óptica/electrónica de los TCO's	47
3.1. Modelos ópticos	48

4. Síntesis y caracterización de películas delgadas de In_2O_3 y SnO_2	58
4.1. Crecimiento y caracterización de las películas	58
4.2. Resultados y discusión	59
4.2.1. Caracterización estructural	59
4.2.2. Caracterización óptica y eléctrica	62
4.2.3. Caracterización morfológica	69
4.3. Conclusiones	70
5. Crecimiento y caracterización de un sistema bicapa $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	73
5.1. Introducción	73
5.2. Síntesis	75
5.2.1. Diseño experimental de la bicapa $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$	75
5.3. Caracterización	77
5.4. Resultados y discusión	78
5.5. Conclusiones	87
6. Conclusiones y trabajo futuro	88
A. Método de mínimos cuadrados	90
Bibliografía	93
Índice alfabético	100

Índice de figuras

1.1. Estructuras cristalinas del In_2O_3 (a) Cúbica bixbita, (b) romboédrica corindón.	21
1.2. Estructura cristalina del SnO_2	22
2.1. Diagrama esquemático de un sistema de depósito de películas por erosión iónica.. . . .	26
2.2. Diagrama esquemático del proceso de depósito de material sobre un sustrato.	28
2.3. Ilustración esquemática de las regiones de carga en un proceso de erosión iónica reactiva por DC	31
2.4. Curva experimental de un proceso de erosión iónica reactiva, donde se observa el comportamiento de histéresis [6].	32
2.5. (A) Sistema de erosión iónica Intercovamex TE 12P. (B) Diagrama esquemático de la recámara de vacío y sus partes.	34
2.6. Diagrama esquemático de un proceso de difracción.	36
2.7. Comportamiento del FWHM para una muestra de cristalinidad finita (izquierda) y de cristalinidad infinita (derecha)	37
2.8. Diagrama esquemático y componentes principales de la técnica de AFM	39
2.9. Diagrama esquemático de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido, SEM.	40
2.10. Esquema de dos puntas para determinar la resistividad de películas delgadas sobre un sustrato aislante de vidrio.	41
2.11. Ilustración del efecto Hall	42
3.1. Esquema del paso de luz a través de un medio sólido de espesor t . I_0 es la intensidad incidente, I es la intensidad transmitida	48
3.2. Reflexión y transmisión de la luz para una película de espesor t . . .	50

3.3. Espectro UV-Vis de transmitancia para una película de In_2O_3 . En la gráfica, los efectos de interferencia dan lugar a la aparición de oscilaciones. De la gráfica, los máximos y los mínimos se pueden ajustar a curvas continuas, denominadas T_M y T_m , respectivamente.	50
3.4. Transición directa (a) e indirecta (b) de la banda de valencia a la banda de conducción en materiales semiconductores.	53
4.1. Patrones de difracción de rayos-X en función de la temperatura para M1 y M2.	60
4.2. Evolución del parámetro de red “a” con la temperatura de la estructura cúbica del In_2O_3	62
4.3. Patrones de difracción de rayos-X en función de la temperatura para la película de SnO_2	63
4.4. Espectros de transmitancia y curvas Tauc para (a) M1 y (b) M2. . .	63
4.5. Graficas del índice de refracción y del coeficiente de extinción para (a) M1 (b) M2	66
4.6. Gráficas (a) $1/(n^2 - 1)$ vs E^2 y (b) n^2 vs λ^2 para M1 a TA	67
4.7. Espectro de transmitancia (a) y curvas Tauc (b) para SnO_2 a 300°C . . .	68
4.8. Graficas del índice de refracción (a) y del coeficiente de extinción (b) para SnO_2 a 300°C	69
4.9. Gráficas $1/(n^2 - 1)$ vs E^2 y n^2 vs λ^2 para una muestra de SnO_2 a 300°C . . .	69
4.10. Micrografías obtenidas por SEM de (a) Superficie y (b) de la sección transversal para una muestra (M2) de In_2O_3 con un tratamiento térmico a 300°C	70
4.11. Rugosidad obtenida de los datos de AFM en modo de contacto para las muestras (a) M1 y (b) M2.	71
4.12. Micrografía de SEM en sección transversal para la película de SnO_2 a 300°C	71
5.1. Diagrama esquemático de los tipos de interfaz: (1). Interfaz aguda. En este caso, la longitud de difusión $\Delta x \approx 0$, (2) Interfaz de transición, donde $\Delta x \neq 0$ y por consiguiente, se puede formar el equivalente a una tercera capa, resultado de la difusión y reacción de especies. . . .	74
5.2. Patrones de difracción de rayos X para el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ a 400°C	79
5.3. Curvas de transmitancia para el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ a 400°C . En el recuadro se incluyen las curvas Tauc.	80
5.4. Curvas del índice de refracción para el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ a 400°C .	81

5.5. Perfiles de profundidad XPS para el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ a 400°C . . .	82
5.6. Espectros HR XPS correspondientes a S1, para ventanas de Sn3d, In3d y O1s a diferentes “etchings”.	84
5.7. Espectro Sn3d _{5/2} correspondiente a S1 en e4 (90 segundos de erosionado), donde se deconvolucionan las componentes de los estados químicos Sn ²⁺ y Sn ⁴⁺	85
5.8. Imagen FESEM de S3 con un perfil de XPS.	86

Índice de cuadros

4.1. Parámetros opto-electrónicos obtenidos para M1.	68
4.2. Parámetros opto-electrónicos obtenidos para M2.	68
5.1. Parámetros de red (PR) calculados para el In_2O_3 , extraídos de la mediciones de rayos X.	79
5.2. Espesor óptico y E_g obtenidas de las mediciones UV-Vis.	80
5.3. Porcentaje de Sn^{2+} y Sn^{4+} obtenida por deconvolución de la señal $\text{Sn}3d_{5/2}$	85
5.4. Conductividad eléctrica de las muestras a 300°C y 400°C	86

Capítulo 1

Introducción

1.1. Películas delgadas

Las películas delgadas son estructuras sólidas con espesores del orden de pocos nanómetros a cientos de micras. A estas estructuras se les puede considerar sistemas bidimensionales y que al ser tan delgadas, los efectos físicos del espesor se vuelven despreciables. Los primeros vestigios de procesos relacionados con películas delgadas se pueden remontar a la edad de hierro con los recubrimientos metálicos, los cuales han sido utilizados al menos en los últimos cuatro milenios. En sus inicios, las películas delgadas se utilizaron principalmente para fines decorativos; por ejemplo, los antiguos egipcios maquinaban el oro en película delgada para recubrir monumentos, joyas y ataúdes; en el siglo XVII, los artesanos desarrollaron un procedimiento que consistía en pintar un patrón en un objeto cerámico con una disolución de una sal de plata. Entonces el objeto se calentaba para causar la descomposición de la sal y finalmente dejar una película delgada de plata metálica sobre el objeto en cuestión. Actualmente, las películas delgadas metálicas aún se utilizan con fines de ornato. Sin embargo, el avance en el procesamiento de diversos materiales en película delgada ha permitido el desarrollo de dispositivos que se utilizan en múltiples aplicaciones tecnológicas. Entre los campos tecnológicos donde se hace un uso extensivo de películas delgadas se pueden destacar los siguientes:

(a). En máquinas, motores y herramientas de corte y piezas sujetas a desgaste (brocas, pistones, turbinas), como recubrimientos duros para aumentar dureza y resistencia a la abrasión, corrosión y deterioro térmico.

(b). En componentes ópticos (lentes, filtros, vidrios planos o curvos), como recubrimientos para mejorar o modificar las propiedades de reflexión y transmisión de la luz.

(c). En dispositivos electrónicos como sistemas multicapas (heteroestructuras) que constituyen partes de transistores, diodos, fotodiodos, etc.

Por la naturaleza de su espesor reducido, las películas delgadas se hallan soportadas (depositadas) sobre otro material sólido denominado sustrato. En general, las películas delgadas se pueden emplear para (1) optimizar las propiedades del sustrato (2) añadirle propiedades nuevas. Para las aplicaciones descritas en (1), las películas delgadas actúan como recubrimientos (inciso a), mientras que las aplicaciones descritas en (2) involucran la fabricación de dispositivos, que al final pueden no guardar relación alguna con las propiedades originales del sustrato (inciso b y c). Para que una película delgada sea funcional, se deben de cumplir con las siguientes características o especificaciones:

- Estabilidad química y térmica respecto al entorno, así como buena adherencia al sustrato.
- Espesor uniforme.
- Composición química controlada.
- Densidad de imperfecciones o defectos controlada.

Al controlar las especificaciones de la película, ésta puede ser aislante o semiconductor, poseer propiedades ópticas o magnéticas, o las que se requieran para alguna aplicación en específico. Dadas las exigencias que se precisan en las películas delgadas, se requiere contar con técnicas especializadas para su fabricación y caracterización. Dado que el rango de espesores en las películas delgadas se sitúa desde el orden de nanómetros hasta algunas micras, su procesamiento se debe realizar por condensación a nivel de átomos y moléculas sobre un sustrato. Para tal efecto, existen diferentes métodos de depósito y crecimiento de películas delgadas que están en continuo desarrollo y mejoramiento. El procesamiento de materiales en película delgada implica una amplia variedad de factores que hay que tener presentes, que van desde la elección del material a ser condensado, así como de la arquitectura del diseño a nivel atómico y las propiedades esperadas. Es así como la ciencia y tecnología de películas delgadas, de la mano con áreas tan diversas como la ciencia del vacío, la físico-química del estado sólido, la ciencia de las superficies y la física computacional, aunado a los avances en los métodos de caracterización, es lo que ha permitido desarrollar un ambiente propicio para la obtención de películas delgadas con un alto grado de calidad y especialización. De esta manera, la fabricación de películas delgadas es una tecnología tradicional que ha estado presente en las sociedades humanas

desde hace siglos, cuyo refinamiento a través del tiempo ha permitido el desarrollo de dispositivos electrónicos, recubrimientos ópticos, celdas solares, circuitos CMOS, etc., por lo que su fabricación sigue siendo crucial para el progreso tecnológico actual. En este contexto es donde se realza la importancia en la investigación enfocada a la fabricación, caracterización y análisis de materiales en película delgada. Con los resultados que se obtengan de una investigación a nivel fundamental, se debe considerar también cuál será la aportación en conocimiento que posibilite una potencial aplicación del sistema estudiado. En este trabajo de tesis se fabricarán materiales en película delgada denominados óxidos metálicos transparentes (TCO's) utilizando una técnica de depósito físico: erosión iónica reactiva. Las películas se caracterizarán utilizando diversas técnicas experimentales para el análisis de sus propiedades, entre estas: estructurales, ópticas, electrónicas. En la siguientes subsecciones se describirán a los TCO's. Posteriormente se describirán a los TCO's en específico con los cuales se trabajará en esta tesis, así como la justificación de este trabajo. Finalmente se incluye la sección de hipótesis y objetivos.

1.2. Óxidos metálicos transparentes

Un óxido metálico es un compuesto A_yB_z de propiedades semiconductoras, donde B es el oxígeno y A es un metal. Dependiendo del tipo de metal y estequiometría, es posible modificar su conductividad eléctrica y transparencia óptica. Los óxidos metálicos transparentes (TCO's) fabricados en película delgada son sistemas que muestran una notable combinación de transparencia óptica ($\geq 85\%$) en el rango de la luz visible (400 nm a 750 nm) y alta conductividad eléctrica ($\geq 10^3$ $1/\Omega\text{-cm}$) [16]. Por su alta transparencia en el espectro visible y alta conductividad eléctrica, la investigación científica de los TCO's en película delgada va orientada hacia aplicaciones específicas tales como ventanas ópticas en celdas solares, sensores de gases, electrodos en dispositivos de pantallas planas, ventanas inteligentes, etc., [1, 28, 30]. Una aplicación actual que hace uso extensivo de los TCO's en película delgada como electrodo transparente, son las pantallas planas. Por otra parte, las promesas de aplicaciones de los TCO's ha llevado a la conformación de un nuevo campo dentro de la tecnología optoelectrónica de dispositivos, denominada electrónica transparente o invisible, la cual se fundamenta en la idea de combinar materiales tipo n y tipo p en una heteroestructura basada en TCOs, que resulte en una ventana que transmita la parte visible de la radiación solar y al mismo tiempo genere electricidad por la absorción de la parte UV [35].

En general, los TCO's que se emplean como electrodos transparentes se crecen como películas delgadas policristalinas o amorfas y en algunos casos como monocristales crecidos epitaxialmente. En cualquiera de sus tres formas de crecimiento, estas películas de TCO's deberán exhibir una resistividad en el orden de $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ o menos y una transmitancia promedio en el rango visible del 80 % o mayor. Para que un TCO en película delgada sea funcional en película delgada, debe además poseer una concentración electrónica del orden de 10^{19} electrones/ cm^3 y un ancho prohibido arriba de 3 eV, esto es, semiconductor degenerado tipo n o tipo p. Las películas de TCO's utilizados como electrodos están conformadas por sistemas binarios, debido a que el proceso de crecer un compuesto de estas características permite un mayor grado de control de la composición química, comparado con un compuesto terciario o multicomponente [46].

La alta concentración electrónica, N de los TCO's (10^{19} cm^{-3}) se origina por vacancias de oxígeno o átomos intersticiales de la red del compuesto A_yB_z , los cuales actúan como donadores de electrones. Sin embargo, la estabilidad de los TCO's intrínsecos (esto es, sin dopaje adicional) puede verse comprometida para temperaturas altas, afectándose en consecuencia la conductividad eléctrica. Para efectos de incrementar la conductividad eléctrica y añadirle estabilidad contra los efectos de temperatura, los TCO's se pueden modificar al doparlos con metales, metaloides u óxidos: aluminio, galio, óxido de zinc, estaño (ZnO:Al , ZnO:Ga y $\text{In}_2\text{O}_3\text{:ZnO}$, $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$); otra opción al dopaje ha sido la síntesis de compuestos ternarios (Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3 entre otros) [46]. Otro procedimiento para elevar la N_c se basa en la migración por evaporación de nanopartículas metálicas dentro de una matriz de TCO, para la fabricación de redes o mayas de conducción en películas delgadas transparentes y flexibles [29].

Entre los óxidos de materiales semiconductores utilizados de manera tradicional para el desarrollo de dispositivos basados en películas delgadas transparentes, se pueden contar el cadmio, estaño, indio y zinc. A comienzos del siglo XX, el óxido de cadmio, CdO , se reporta como el primer material utilizado para producir recubrimientos conductores transparentes. Actualmente, el CdO se sigue utilizando como materia prima para la obtención de ánodos transparentes y para la fabricación de diodos emisores de luz-orgánicos (OLED's), en dispositivos de respuesta y en dispositivos de control [31]. En 1949, la industria aeronáutica de EUA desarrolló un revestimiento conductor transparente de cloruro estañoso (SnCl_2) para proteger las ventanas de las aeronaves, ya que éstas tendían a congelarse, reduciéndose la visibilidad. El SnCl_2 también extendió su uso en alarmas antirrobo, sistemas de calefacción

y resistencias eléctricas [45]. Es en esta misma década cuando el óxido de estaño (SnO_2) es depositado por el método de pirolisis para el desarrollo de paneles electroluminiscentes. En la tecnología aplicada a dispositivos optoelectrónicos como pantallas planas, el óxido de indio dopado con estaño (denominado ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, donde el dopaje puede ser del 5 % al 15 % en peso atómico) es el TCO más utilizado comercialmente como electrodo transparente. Otro TCO que está siendo estudiado con mucho interés por sus propiedades similares al ITO y potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y de almacenamiento de energía, es el óxido de estaño, SnO_2 . Es importante mencionar que la creciente demanda de pantallas planas plantea una posible escasez de indio y una elevación de su costo. Para resolver este problema, se han propuesto otros TCO's, siendo el óxido de zinc, ZnO , un material alternativo al ITO. El ZnO dopado con aluminio tiene propiedades prometedoras pero aún no posee la estabilidad y conductividad comparable al ITO y su estabilidad y dureza es inferior al SnO_2 [46, 65].

En este trabajo de tesis, el óxido de indio (In_2O_3) y el óxido de estaño (SnO_2) serán los TCO's que se crecerán en película delgada para la posterior caracterización de sus propiedades estructurales, ópticas, electrónicas y de conductividad. En la sección 1.3 se describirán las propiedades de estos TCO's. Posteriormente, en la sección 1.4 se incluye la justificación de este trabajo y en la sección 1.5 se incluyen la hipótesis y los objetivos.

1.3. Materiales

1.3.1. Óxido de Indio In_2O_3

El óxido de indio, In_2O_3 , es un semiconductor tipo n que se distingue de la familia de los TCOs por su combinación única de propiedades eléctricas, ópticas y químicas. En película delgada, el In_2O_3 puede poseer una transparencia mayor al 90 % en el rango visible y una resistividad entre 10^{-5} y $10^{-6} \Omega\text{-cm}$. Además, las películas de In_2O_3 poseen una buena adherencia al sustrato (vidrio, sílica, silicio) y una alta estabilidad química [30]. El In_2O_3 sin dopar es aislante, sin embargo, durante el proceso de depósito se pueden generar vacancias de oxígeno que actúan como donadores $2e^-$. De esta manera, las películas serán deficientes en oxígeno tal que el gas de electrones induce degeneración de estados en la banda de conducción, lo que permite alcanzar una densidad electrónica de orden de 10^{19} cm^{-3} y una movilidad de hasta $100 \text{ cm}^2/\text{Volt-seg}$ [57]. Como práctica común, a las películas de In_2O_3 también

se les añade un dopaje de estaño, del 5 % al 15 % para incrementar su concentración electrónica hasta valores de 10^{20} cm^{-3} [5].

En estructura cristalina, el In_2O_3 presenta dos fases estables: cúbica bixbita bcc ($a=10.118 \text{ \AA}$) y romboédrica corindón ($a=5.478 \text{ \AA}$ y $c=14.51 \text{ \AA}$) [70]. En estructura electrónica, se ha reportado que ambas fases poseen una transición indirecta y otra directa. Los valores del ancho prohibido indirecto y directo de la fase cúbica son de $E_g=2.1 \text{ eV}-3.1 \text{ eV}$ y $E_g=3.1 \text{ eV}-3.7 \text{ eV}$, respectivamente. Para la fase romboédrica, de $E_g=3.0 \text{ eV}-3.3 \text{ eV}$ y $E_g=3.3 \text{ eV}-3.4 \text{ eV}$, respectivamente. La existencia de la transición indirecta está sujeta a discusión y la transición cerca de 3 eV más bien se ha atribuido a transiciones entre el LUMO y el HOMO de interacción débil tipo dipolo [30]. Las películas delgadas de In_2O_3 en su fase cúbica ya sea puras o dopadas, pueden abarcar un amplio rango de aplicaciones, como pueden ser ventanas inteligentes, dispositivos de emisión de campo, sensores de gases, dispositivos opto-electrónicos, etc, donde muchas de estas aplicaciones aún están en proceso de investigación y desarrollo [56, 65].

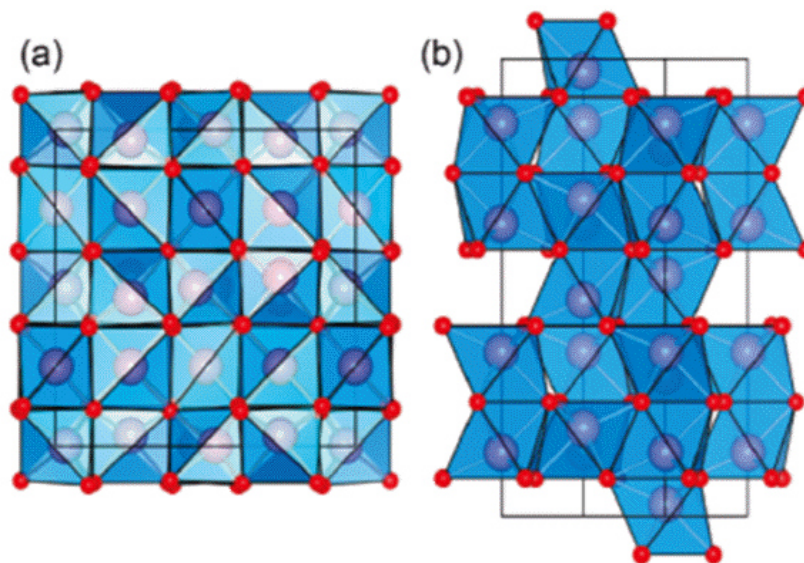


Figura 1.1: Estructuras cristalinas del In_2O_3 (a) Cúbica bixbita, (b) romboédrica corindón. Las esferas rojas representan a los iones de O. Las esferas púrpuras rodeadas de los poliedros azules, representan a los iones de In.

1.3.2. Óxido de estaño (SnO_2).

El óxido de estaño, SnO_2 , es un semiconductor tipo n que combina una baja resistividad eléctrica y una alta transparencia en el rango visible. Además, su esta-

bilidad química y térmica es mayor que el óxido de zinc [62]. En película delgada, el SnO_2 tiene aplicaciones potenciales en dispositivos de almacenamiento de energía, dispositivos fotocatalíticos, sensores de gases, celdas solares, etc. El SnO_2 tiene una concentración de carga de entre 10^{19} - 10^{20} cm^{-3} , con un ancho prohibido directo en el rango de $E_g=3.8$ - 4.0 eV , adecuado para aplicaciones en el UV [1, 32, 53]. Por su alta movilidad electrónica, de $\sim 250 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y alta estabilidad térmica, el SnO_2 se ha propuesto como una alternativa al TiO_2 (movilidad de $\sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos [7]. Al igual que el In_2O_3 , el SnO_2 debe su alta concentración electrónica a las vacancias de oxígeno [53]. Para efectos de incrementar su conductividad, el SnO_2 se ha dopado con Al [76], Sb [25], In [39], Li, F [36, 47]. En estructura cristalina, el SnO_2 presenta fase tetragonal tipo rutilo ($a=4.74 \text{ \AA}$ y $c=3.19 \text{ \AA}$) [50].

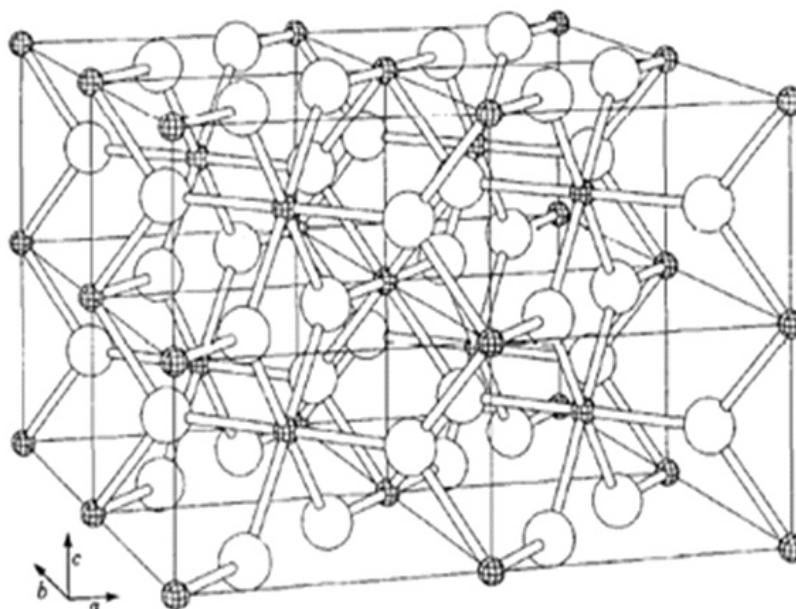


Figura 1.2: Estructura cristalina del SnO_2 . Las esferas texturizadas representan a los iones de O. Las esferas huecas representan a los iones de Sn.

1.4. Justificación y pertinencia del proyecto

La fabricación de TCO's en película delgada para aplicaciones especializadas, demanda llevar a cabo investigación a nivel fundamental que involucre el depósito y crecimiento de sistemas modelo de TCO's, todo esto acompañado de una caracterización sistemática de sus propiedades. Al evaluar la factibilidad de que una película de

TCO sea funcional, es importante emplear una técnica de depósito que sea escalable desde nivel laboratorio, hasta nivel prototipo e industrial.

En este trabajo se creará In_2O_3 y SnO_2 en película delgada por la técnica de erosión iónica reactiva por DC (corriente directa). Esta técnica permite obtener películas delgadas con alta calidad cristalina y homogeneidad, aplicando las condiciones experimentales adecuadas. Esta técnica es escalable a nivel industrial y de uso común para la fabricación de heteroestructuras semiconductoras. De esta manera, los resultados obtenidos acerca de la calidad de las películas crecidas en el equipo experimental, serán válidos para el siguiente nivel, en términos de implementación.

Se mencionó la importancia de los TCO's y de la preponderancia del ITO en aplicaciones que ya son del orden cotidiano y de la posible escasez del In, lo que lleva a la búsqueda de materiales alternativos. Sin embargo el In_2O_3 seguirá siendo material base para algunas aplicaciones especializadas, entre ellas, cristales inteligentes. De la información recopilada en la literatura, se desprende que el In_2O_3 y el SnO_2 pueden proveer sistemas modelo, cuyos resultados pueden ser punto de comparación, extrapolables para otros TCO's.

1.5. Hipótesis y objetivos

Hipótesis

Con la técnica de erosión iónica reactiva por DC es posible fabricar películas delgadas de óxido de indio y óxido de estaño de una calidad comparable a sus similares utilizados en dispositivos opto electrónicos.

Objetivos Específicos

- Fabricar películas delgadas de In_2O_3 y SnO_2 sobre sustratos de vidrio, partiendo de blancos metálicos de In y Sn, respectivamente, utilizando la técnica de erosión iónica reactiva DC, con un flujo combinado de argón y oxígeno.
- Controlar las variables experimentales del proceso de fabricación y encontrar una correlación entre éstas y las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de ambos TCO's.
- Fabricar y caracterizar un sistema bicapa $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

- Realizar un desarrollo sistemático de los modelos ópticos que permitan evaluar las propiedades del In_2O_3 como metamaterial, extrapolable a otros TCO's.

Contribución

La contribución principal del presente trabajo será desarrollar un proceso de depósito de películas delgadas de TCO's bajo condiciones experimentales controladas, donde los resultados obtenidos vía la caracterización de sus propiedades fundamentales, sirva de plataforma para el mejoramiento y desarrollo de dispositivos opto electrónicos con alta posibilidad de escalamiento a nivel prototipo.

Capítulo 2

Materiales y métodos

El amplio rango de aplicaciones presentes o por llegar de los TCO's, demanda la utilización de técnicas especializadas para el control de su crecimiento y reproducibilidad. Diferentes técnicas como erosión iónica reactiva DC y RF (reactive magnetron sputtering by Direct-Current and Radio-Frequency), cañón de electrones (electron beam evaporation), evaporación térmica (thermal reactive evaporation), depósito por vapor químico (chemical vapor deposition), sol-gel, pirolisis por atomización (spray pyrolysis), ablación de láser pulsado (pulsed laser deposition), entre otras más, han sido utilizadas para el depósito de estos materiales.

De los procedimientos mencionados, la erosión iónica reactiva DC es una técnica ampliamente utilizada para fabricar películas delgadas de TCO's, dado que con ésta es posible depositar sobre áreas grandes de sustrato (del orden de cm^2 a m^2). Asimismo, una elección adecuada de los parámetros experimentales de depósito permite controlar la composición y crecimiento de la película a nivel de monocapas [2, 18, 30, 62].

En la sección 2.1 se exponen los fundamentos básicos de la técnica de erosión iónica reactiva; en la subsección 2.1.1 se incluye la descripción del equipo utilizado para el depósito de las películas.

2.1. Técnica de Erosión iónica reactiva

El proceso de evaporación térmica y de erosión iónica son dos métodos ampliamente utilizados para depositar películas delgadas. El propósito de estos métodos es controlar la transferencia de átomos partiendo de una fuente (del material a depositar) hacia un sustrato, para formar una película delgada. Los progresos realizados en el área de tecnología de vacío impulsaron un gran desarrollo en las técnicas de

evaporación, sobretodo en áreas tecnológicas e industriales (microelectrónica, recubrimientos), donde la calidad del depósito es un requerimiento obligado [52].

Un proceso de erosión iónica consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo. Los átomos se extraen por intercambio de momento de iones que inciden en la superficie del electrodo. Los átomos de la superficie bombardeada constituyen el material que se va a depositar y crecer en película delgada.

Microscópicamente, los iones generados en la descarga de gas golpean el cátodo (blanco) y expulsan átomos neutros. Estos átomos pasan a través de la región del plasma y eventualmente se depositan en el sustrato. Adicionalmente, se pueden expulsar otras partículas del blanco como son electrones secundarios, gases desorbidos, rayos X y fotones.

Un equipo de erosión iónica está conformado de manera general por una cámara conectada a un sistema para realizar alto vacío. En la cámara se tiene la presencia de un gas, generalmente un gas noble, siendo el Argón el de uso más frecuente. Al aplicar un voltaje se genera un plasma. El voltaje se aplica por medio de una fuente de corriente directa (DC) colocando al blanco en un potencial negativo. El potencial aplicado puede ser de cientos de voltios. El plasma generado es la fuente de iones que incide sobre el electrodo ó blanco. El material se desprenderá del blanco y se depositará en un sustrato. La probabilidad de ionización del gas se incrementa con la presión y por lo tanto el número de iones y la conductividad del plasma también se incrementa. Para una tasa de ionización alta, se puede generar un plasma estable. Cuando los iones se aceleran hacia el blanco, se generan a su vez electrones secundarios que incrementan aún más la tasa de ionización del gas [49, 52]. En la figura 2.1 se muestra un diagrama esquemático de un sistema de erosión iónica.

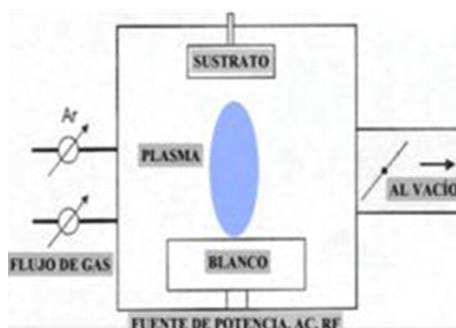


Figura 2.1: Diagrama esquemático de un sistema de depósito de películas por erosión iónica. El blanco (electrodo) es el cátodo conectado a potencial negativo.

Para incrementar en mayor medida la tasa de ionización de los electrones secundarios, se coloca un imán circular abajo del blanco. De esta manera, los electrones

dentro del campo magnético \mathbf{B} se confinan en cicloides, circulando entre la superficie del blanco. La densidad de electrones y por ende el número de iones generados, es mayor en la región donde \mathbf{B} es paralelo a la superficie del sustrato. La máxima producción de iones (sputtering yield) se forma en el blanco en esta región y la huella que deja sobre él es visible [52]. Hay una gran variedad de eventos que ocurren durante la generación de plasma. El más importante de ellos, para términos de conservar la generación del plasma, es la ionización por impacto electrónico:



De esta manera, dos electrones extra ionizan otro átomo de Ar^o y así sucesivamente. El proceso inverso, esto es, cuando el electrón se combina con un ión de Ar^{+} , formando un neutro, se denomina recombinación.

Al incrementar la tasa de ionización, la descarga puede ser sostenida a presiones más bajas. Ante una presión de descarga menor, se incrementa el camino libre medio (λ), por lo que las partículas erosionadas desde el blanco conservan algo de su energía cinética, de tal manera que se pueden adherir más eficientemente a la superficie del sustrato, aumentando la densidad de la película y el crecimiento cristalino [27].

Cuando se utiliza un blanco no conductor, la superficie se cargará, creándose un campo eléctrico que apantallará al voltaje aplicado y por lo tanto, la corriente de ionización se desvanecerá. De esta manera, la erosión iónica utilizando una fuente de DC funcionará solamente con blancos conductores (esto es, metálicos o semiconductores dopados).

Para depositar películas que no sean metálicas por la técnica de erosión iónica DC, se pueden introducir gases adicionales al argón, tales como oxígeno y nitrógeno, para producir películas de nitruros y/u óxidos.

La técnica de erosión iónica, conformada por un magnetrón y gases reactivos, se le denomina erosión iónica reactiva por magnetrón (reactive-magnetron sputtering) [6, 49, 52]. Adicionalmente, se menciona el tipo de fuente: DC ó RF (DC reactive-magnetron sputtering). En la figura 2.2 se muestra un diagrama esquemático detallando el proceso de depósito del sistema blanco-sustrato.

Una de las características que favorecen la utilización del proceso de erosión iónica, es la posibilidad que ofrece de obtener películas muy homogéneas en una porción de área grande. La complicación en el uso de esta técnica es que existen varios parámetros involucrados en el depósito de películas delgadas y cada uno de ellos tiene influencia en las propiedades que se obtengan de las muestras resultantes.

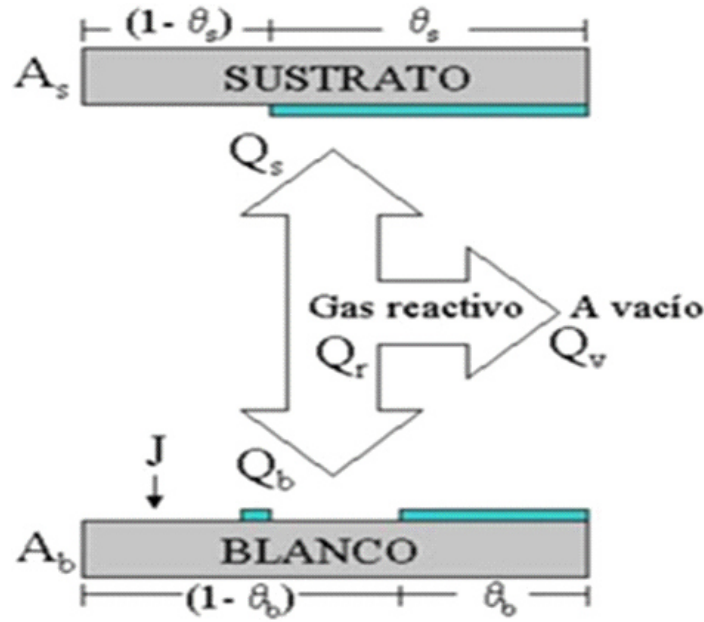


Figura 2.2: Diagrama esquemático del proceso de depósito de material sobre un sustrato. En el esquema, A_b : área total del blanco (cm^2); A_s : área total del sustrato; Q_r : flujo total del gas (sccm); θ_b : fracción de cubrimiento del blanco en el área A_b ; θ_s : fracción de cubrimiento de material en el sustrato (monocapas); J : densidad de iones (Amperes/ cm^2).

Brevemente se enunciarán algunos parámetros que tienen que ver con las propiedades en estructura y homogeneidad que presentarán las películas:

1. El voltaje aplicado determina la energía máxima con la cual las partículas escapan del blanco. La energía de las partículas expulsadas tiene una distribución amplia en energía, de entre 1 y 10 eV. El voltaje aplicado también determina la producción de erosión (del inglés, sputtering yield) esto es, el número de partículas erosionadas por ión incidente.

Durante el proceso de erosión iónica reactiva, se puede formar una capa aislante en el blanco y el área que rodea al magnetrón (esto se denomina “envenenamiento del blanco”). Debido al efecto del bombardeo de los iones positivos, la capa aislante puede almacenar carga electrostática en la superficie del blanco y llegar a producir una descarga de arco. La descarga de arco desestabiliza el proceso de depósito e incluso puede dañar físicamente a la fuente de DC. Comúnmente, las fuentes de voltaje cuentan con una protección al arqueado, inhabilitándose en su funcionamiento, pero de esta manera el proceso de depósito se interrumpe en su totalidad.

2. La presión “ P ” dentro de la cámara durante el proceso de erosión determina el camino libre medio “ λ ” del material erosionado, el cual es proporcional a $1/P$.
3. La distancia sustrato-blanco determina junto con “ λ ” (y por ende con “ P ”), el número de colisiones que las partículas experimentarán en su camino del blanco hacia el sustrato. Estos factores tendrán influencia en la porosidad (homogeneidad) de la película, la textura y crecimiento cristalino [6].
4. La temperatura del sustrato influye en el modo de crecimiento con respecto a la cristalinidad y densidad de la película.
5. La mezcla de gases permite controlar la estequiometría de la película durante el proceso de crecimiento [52].

Camino libre medio

De acuerdo a la teoría cinética, el flujo F (moléculas/área-tiempo) de moléculas (dentro del modelo del gas ideal) que inciden sobre una superficie, a una presión constante P , está dado como [15, 27]:

$$F = \frac{P}{\sqrt{2\pi mKT}} \quad (2.2)$$

donde K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y m es la masa de la molécula de gas.

La relación de la densidad de partículas “ n ” (a una temperatura “ T ”) con la presión “ P ” se expresa de la siguiente manera:

$$P = nKT \quad (2.3)$$

Conforme las moléculas individuales se mueven, experimentarán choques elásticos. Los choques elásticos conservan energía y lo que variará será la velocidad de la molécula. Todas las velocidades son posibles, pero con diferente probabilidad. La probabilidad de que una molécula tenga una velocidad entre v y $v+\Delta v$ está dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann [15, 52],

$$\frac{dn}{dv} = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2KT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\left(\frac{mv^2}{2KT}\right)} \quad (2.4)$$

De esta distribución se definen tres velocidades, todas ellas similares en orden y magnitud: velocidad promedio (\bar{v}), velocidad cuadrática media $v_{rms} = (\bar{v^2})^{\frac{1}{2}}$ y

velocidad más probable (v_{Prob}). De éstas, las primeras dos (\bar{v} y v_{rms}) difieren una de otra por $\sim 8\%$ [15].

En general, la velocidad promedio es la que se utiliza para efectos de cuantificar la velocidad promedio en la cual las moléculas se mueven. Cuando se describe un flujo de partículas, la velocidad que se utiliza es la v_{rms} , que está relacionada con la energía cinética promedio del conjunto de moléculas,

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi m}} \quad (2.5)$$

ésto es, la velocidad de las moléculas es proporcional a $\sim \sqrt{\frac{T}{m}}$: un incremento en la temperatura o decremento en la masa provocará un incremento en la velocidad de las moléculas y la frecuencia con las que éstas colisionan entre ellas o con la cual inciden sobre una superficie.

Expresando el flujo en función de la densidad de partículas se tiene:

$$F = \frac{nv}{4} \quad (2.6)$$

Introduciendo la v_{rms} se tiene en la ecuación de flujo

$$F = n\left(\frac{KT}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.7)$$

El flujo de partículas entonces es directamente proporcional a la densidad de moléculas para una presión y temperatura dada.

En promedio, una molécula M viajará una distancia λ antes de colisionar con otra molécula. Si consideramos que M se mueve muy rápido con respecto a las otras moléculas, entonces no habrá otras moléculas que se encuentren en un cilindro de longitud λ y diámetro $2d_0$. Esto es, no habrá otra molécula contenida en un volumen $V = \pi(d_0)^2 \lambda$. Entonces está dado como [15, 27]:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_0^2 n} \quad (2.8)$$

donde d_0 es el diámetro molecular (metros) y n es la densidad del gas (moléculas/cm³) y λ es el camino libre medio. λ depende de la densidad del gas. La cantidad $\sigma = \pi d_0^2$ se denomina sección eficaz de colisión. Entonces, el camino libre medio es inversamente proporcional a la densidad de moléculas y por lo tanto a la presión. A temperatura constante para cualquier gas, el factor $P\lambda$ es constante [15, 52].

Proceso de formación del plasma y densidad de corriente

El proceso que tiene lugar entre la aplicación del voltaje de la fuente DC y la generación del plasma consiste en lo siguiente:

Se forma una pequeña corriente debido al bajo número de portadores de carga. Al incrementar el voltaje, se genera mas energía creándose mas portadores. El proceso se lleva a cabo a través de las colisiones de los iones con el cátodo que generan electrones secundarios, que a su vez ionizan a los átomos del gas inicialmente neutro. Con la multiplicación de carga, la corriente se incrementa pero el voltaje permanece constante. Este régimen es llamado “descarga de Townsend”, referido a la generación en avalancha de electrones y iones. En este punto, cuando los electrones generados producen la suficiente cantidad de iones para regenerar el número inicial de electrones, el proceso de descarga se vuelve autosustentable: entonces se genera el plasma, el voltaje baja y la corriente se incrementa.

Adyacente al cátodo hay una región luminosa (cathode glow). Justo abajo de esta región, los electrones secundarios comienzan a acelerarse y colisionar mas adelante con los átomos neutros del gas. Esta región se le llama “la zona oscura de Crookes”. Es en esta región donde la mayor parte del voltaje aplicado decrece y la densidad de corriente en el blanco es casi uniforme. En la figura 2.3 se muestra un dibujo esquemático de la descarga de brillo y la zona oscura.

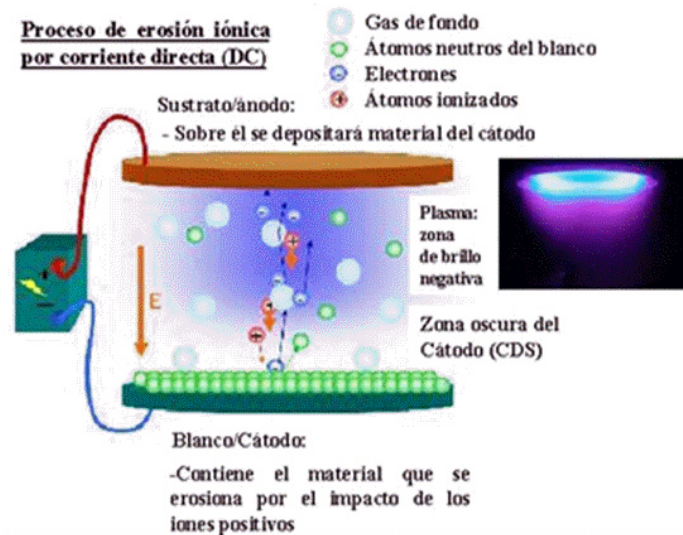


Figura 2.3: Ilustración esquemática de las regiones de carga en un proceso de erosión iónica reactiva por DC.

La densidad de corriente generada por partícula cargada, está dada por el pro-

ducto del flujo de partículas y la carga transportada [27, 52]:

$$J_i = \frac{1}{4} n_i q_i \bar{v}_i \quad (2.9)$$

donde n_i es la concentración de especies y \bar{v}_i es la velocidad media.

Utilizando esta relación, se puede obtener que la densidad de corriente de los electrones es tres órdenes de magnitud mayor que la corriente de los iones (aun cuando la concentración de cargas positivas y negativas son casi iguales), esto es debido a que los iones son mas masivos y se mueven a menor velocidad que los electrones.

Efecto de histéresis en el proceso de erosión iónica

Los mecanismos de reacción entre el material erosionado y el gas reactivo pueden causar un problema de estabilidad durante el proceso de depósito. La causa principal de esta complicación es que la formación de un compuesto no sucede en el sustrato solamente, sino también en el blanco (definido previamente como “envenenamiento del blanco”). El envenenamiento del blanco produce una disminución en la tasa de depósito y de esta manera se tiene que incrementar la entrada adicional de gas a la cámara [34, 49]. De esta manera, la relación entre la composición de la película y la alimentación del gas reactivo es un proceso no lineal: El proceso exhibe un efecto de histéresis, tal como se muestra en la figura 2.4. El efecto de histéresis no es deseable, ya que puede interferir en la formación de un compuesto con la estequiometría deseada.

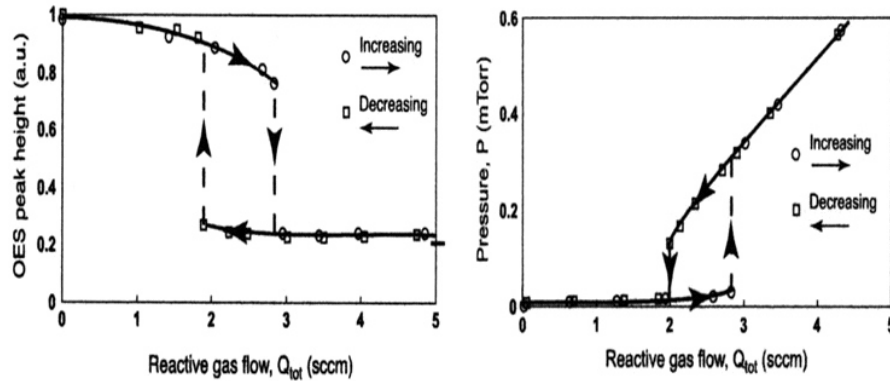


Figura 2.4: Curva experimental de un proceso de erosión iónica reactiva, donde se observa el comportamiento de histéresis [6].

En la figura 2.4(a) se grafica tasa de erosión (medida con espectroscopía de emisión óptica) vs flujo de gas reactivo (en sccm: cm³/min), a una corriente constante sobre el blanco. Se puede observar que la tasa de depósito no se incrementa o dismi-

nuye al mismo valor con la alimentación de gas.

En la figura 2.4(b) se observa el efecto de histéresis entre la presión parcial y la tasa de alimentación del gas reactivo. Cuando aumenta la alimentación del gas, la presión parcial permanece muy baja, hasta que alcanza un límite alto en la histéresis. Al disminuir la alimentación del gas reactivo, la presión parcial permanece más alta en la región de histéresis que durante el incremento del gas. Esto indica que durante la formación del producto, el consumo de gas es mayor en la secuencia de incremento. Al disminuir la alimentación de gas reactivo, la tasa de depósito aumenta. Lo que indican ambas curvas de histéresis es que para aumentar la tasa de depósito, se necesita disminuir la presión parcial regulando el flujo de gas reactivo [6, 34, 49].

Se puede observar entonces, que todos los parámetros involucrados en el proceso de erosión iónica reactiva influyen mutuamente en el proceso de depósito y sobre las propiedades que tendrá la película.

2.1.1. Equipo experimental

El equipo experimental donde se fabricaron los TCO's se muestra en la figura 2.5.

(A). El sistema consta de una cámara de vidrio pirex conectada a un sistema de vacío de bomba turbo molecular (capacidad de 100 litros/seg) y bomba mecánica. Para medir el vacío se cuenta con un medidor tipo Pirani (para medir desde presión atmosférica hasta 6.6×10^{-3} mbar) y un medidor de cátodo frío (para medir presión desde 6.6×10^{-3} hasta 1.33×10^{-6} mbar). Se tienen dos fuentes: DC y RF. Las fuentes se conectan a un interruptor para elegir el tipo de descarga al momento de inyectar el gas o mezcla de gases.

(B) La cámara de Pirex, que está montada sobre una platina de acero inoxidable, tiene conexión al sistema de vacío. Dentro de la cámara se sitúa el magnetrón donde se coloca el blanco a erosionar. Las dimensiones del blanco deben ser de 1" de diámetro y 1/8" de espesor. A su vez, el magnetrón está conectado a un sistema de enfriamiento. A cinco centímetros frente al magnetrón está colocado el porta sustratos donde se deposita el material evaporado. El porta sustratos está equipado con un calefactor y termostato para aplicar y medir temperatura, respectivamente. Entre el magnetrón y el porta sustrato está colocado un obturador que impide el depósito del material hacia el sustrato (para efectuar limpieza en el blanco previo al depósito, principalmente). Al lado del sustrato está ubicado un monitor de celda de cuarzo con conexión externa por USB a la computadora, donde se monitorea la tasa de depósito.

Por medio de una válvula se inyectan en la cámara gases de alta pureza: argón,

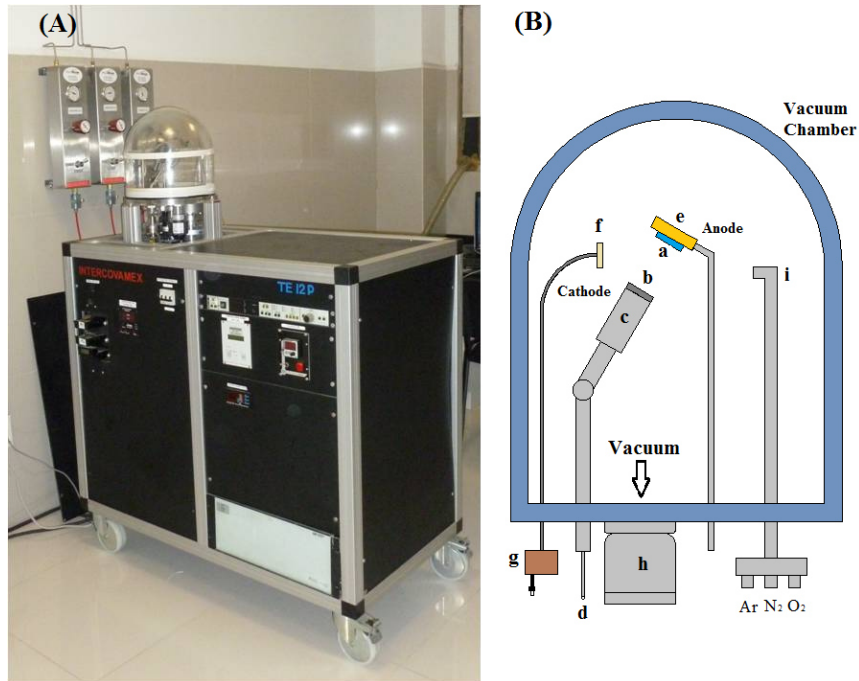


Figura 2.5: (A) Sistema de erosión iónica Intercovamex TE 12P. (B) Diagrama esquemático de la recámara de vacío y sus partes. a) Soporte del substrato, b) Soporte del objetivo, c) Magnetron, d) Conexión a fuente de poder DC/RF, e) Calentador y termopar, f) Sensor de cuarzo, g) Conexión USB del monitor de espesor a PC, h) Sistema de bombas: Mecánica-Turbomolecular e i) Entrada individual de gases

oxígeno y nitrógeno (grado 99.999 % de pureza), con los cuales se lleva a cabo la reacción dentro de la cámara para la posterior formación del plasma. Los gases son regulados antes de su entrada a la recámara por un sistema de flujo-masa electrónico. Los flujos para cada gas se mantienen fijos: 20 sccm para Ar y 1 sccm para N y O.

2.2. Técnicas de caracterización

En esta sección se describirán las técnicas utilizadas para la caracterización de muestras, las cuales son las siguientes:

- Difracción de rayos X: evaluación de la estructura cristalina vía indexación de planos, identificación de fases, cálculo de parámetros de red y tamaño de grano.
- Microscopia de fuerza atómica (AFM): evaluación del texturizado y homogeneidad superficial vía la rugosidad y el tamaño de grano.
- Microscopía electrónica de barrido (FESEM): evaluación del espesor y su homogeneidad vía imágenes de sección transversal.
- Resistividad y efecto Hall: evaluación de las propiedades de conductividad eléctrica, vía medición de resistividad y concentración de cargas (portadores).
- Espectroscopia de fotoemisión de rayos X: evaluación de las propiedades electrónicas vía medición de energía de enlace, cuantificación de especies e identificación de estado químico.
- Espectroscopia UV-Visible: evaluación de parámetros ópticos y de dispersión vía medición de curvas de transmitancia (T vs λ).

La descripción del modelo utilizado para obtener los parámetros ópticos de las curvas T vs λ se incluye en el capítulo 3.

2.2.1. Difracción de rayos-X

La técnica de difracción de rayos X es un método que se utiliza para obtener información de la estructura cristalina, parámetros de red, crecimiento preferencial y tamaño de grano de un material sólido. La muestra de material sólido puede estar en forma de polvo, de cristal (ya sea mono o poli cristal) o en película delgada. La técnica funciona bajo los siguientes principios: Un haz monocromático de rayos X se dirige hacia el material de muestra. El haz incidente se refleja parcialmente en

cada uno de los planos cristalinos del material, que hacen las veces de espejos. Los rayos reflejados interfieren entre si y se dirigen a un detector. Los haces reflejados serán detectados, si la diferencia de camino óptico en las trayectorias de dos rayos consecutivos es un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X.

De esta manera, la relación de la longitud de onda de los rayos X, el ángulo de difracción y la distancia entre planos atómicos del material (que producen la difracción del haz), está dada por la relación de Bragg [10]:

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.10)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo en el cual se difractan los rayos, n es el orden de la difracción y d es la distancia entre cada grupo de planos atómicos de la red del cristal, donde (hkl) son los índices de Miller que especifican el plano de la difracción. En la figura 2.6 se incluye una representación esquemática de un experimento de difracción.

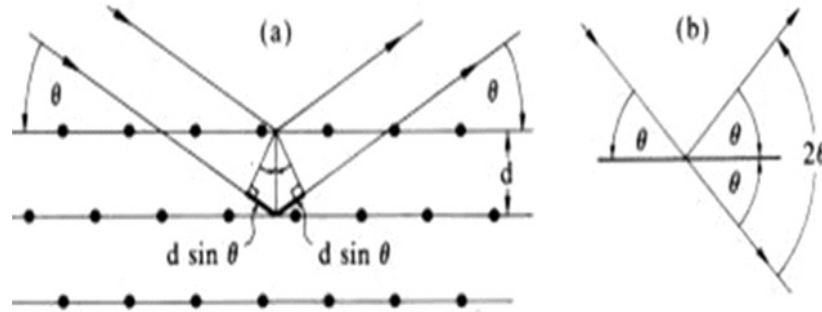


Figura 2.6: Diagrama esquemático de un proceso de difracción. Se representan las reflexiones de Bragg producidas por una familia de planos con índices (hkl) . El ángulo de Bragg (θ) es la mitad del ángulo entre el haz incidente y el haz difractado. La difracción puede ocurrir en un número indeterminado de familias de planos. Para fines ilustrativos del proceso, en la figura se muestra una familia de planos solamente.

Cada conjunto de planos (hkl) debe tener un ángulo específico para satisfacer la relación de Bragg. En una muestra, los planos (hkl) estarán presentes en varias orientaciones alrededor del eje del haz incidente. Cada uno de ellos formará un cono (ver figura). El ángulo entre haz difractado y reflejado es 2θ . De cada cono de difracción se obtiene un valor de d_{hkl} que se calcula con la relación de Bragg. El conjunto de valores de d_{hkl} es característico de un conjunto específico de planos de la estructura de la red, los cuales son base para la identificación de un material [10, 58]. Para la identificación de materiales se recurre a una base de datos que contiene información de la Intensidad, distancia entre planos, constante de red y

grupo espacial para una gran variedad de materiales [19].

Para calcular el tamaño de cristal a partir de un difractograma, se utiliza la fórmula de Debye-Scherrer [54]. Esta fórmula es una medición estándar para calcular el tamaño de cristal, asumiendo homogeneidad de la muestra y que los cristales que la forman estén libres de tensión y de defectos. Aunque esta fórmula es generalmente válida para cristales cúbicos, frecuentemente se aplica para materiales no cúbicos y el resultado es una aproximación muy cercana a valores reales. La fórmula es la siguiente:

$$L = \frac{K\lambda}{B\cos(\theta_b)} \quad (2.11)$$

donde L es el tamaño del cristal (el lado de un cubo o el diámetro equivalente), K es una constante adimensional que varía de 0.89 a 1.39 y depende de la geometría del objeto dispersor ($K=0.94$ para un cristal cúbico tridimensional, $K=1.33$ para un objeto perfectamente esférico) [54]. B es en ancho a la mitad de la altura (FWHM) de la reflexión más intensa (en radianes) y θ_b es el ángulo a esa reflexión máxima: Ver figura 2.7.

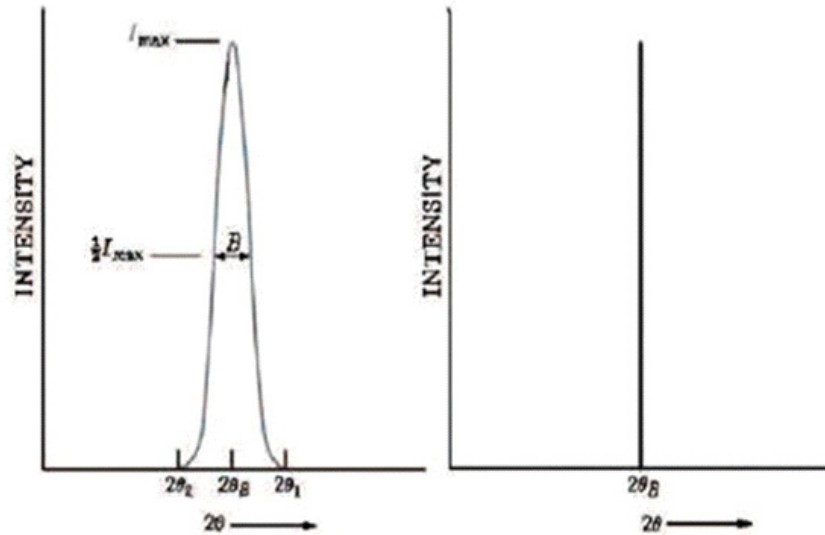


Figura 2.7: Comportamiento del FWHM para una muestra de cristalinidad finita (izquierda) y de cristalinidad infinita (derecha). En este último caso, teóricamente FWHM=0. Experimentalmente, una baja cristalinidad deriva en un FWHM muy ancho y una intensidad baja.

Teóricamente, el FWHM de una película cristalina debe ser cero. De manera equivalente, a menor cristalinidad, mayor ensanchamiento del FWHM [58]. En la figura 2.7 se muestra el comportamiento en valores extremos del FWHM.

Para la caracterización estructural de las muestras se utilizó un equipo Rigaku

Miniflex II (ánodo de cobre, radiación $K\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Los difractogramas se obtuvieron con mediciones $\theta/2\theta$ (geometría de Bragg-Brentano), barriendo un ángulo $2\theta = 20\text{-}80^\circ$ y un tamaño de paso de 0.020° .

Los difractogramas se indexaron y compararon con los estándares de la base de datos de la JCPDS. Los parámetros de red se obtuvieron utilizando un análisis de correlación múltiple y optimización de mínimos cuadrados. Posteriormente se utilizó la fórmula de Debye-Scherrer para obtener un estimado de tamaño de grano (L), con $K=0.94$ y $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$.

2.2.2. AFM y SEM

AFM

Es una técnica donde se mapea la superficie de una muestra a través de una punta afilada denominada cantilever. Los cantilevers son generalmente de silicio o nitruro de silicio; y los más comunes son en forma de V, ya que poseen baja resistencia mecánica para una flexión vertical y alta resistencia a la torsión lateral. El radio o curvatura está en el orden de nanómetros. El cantiléver se deflexa por el efecto de la Fuerza de Van der Waals, en el momento que la punta es traída a la proximidad de la muestra. Un puntero laser mide las deflexiones por el método de rebote de haz cuando el haz es reflectado del tope de la superficie del cantilever y detectado en un detector-fotodiodo. Un mecanismo cerrado de retroalimentación (feedback) se emplea en muchos casos para ajustar la punta-muestra una distancia y así mantener una fuerza constante entre la punta y la muestra. La muestra se monta sobre un tubo piezoeléctrico que puede mover la muestra en la dirección z para mantener la fuerza constante y en las direcciones x y y para el mapeo lateral de ésta. Por lo general son tres modos de operación en la técnica de AFM [9]:

- Contacto: Se presiona la punta sobre la superficie hasta que se sienta la fuerza de repulsión de Van der Waals, se puede causar daño a la punta.
- No contacto: Solo se acerca la punta lo suficiente para sentir las fuerzas atractivas, en este ambiente estas fuerzas son superadas por las fuerzas de capilaridad de humedad superficial.
- Contacto intermitente: la punta es puesta en contacto una fracción de tiempo, las oscilaciones proporcionan una fuerza de recuperación adecuada para superar fuerzas laterales.

SEM

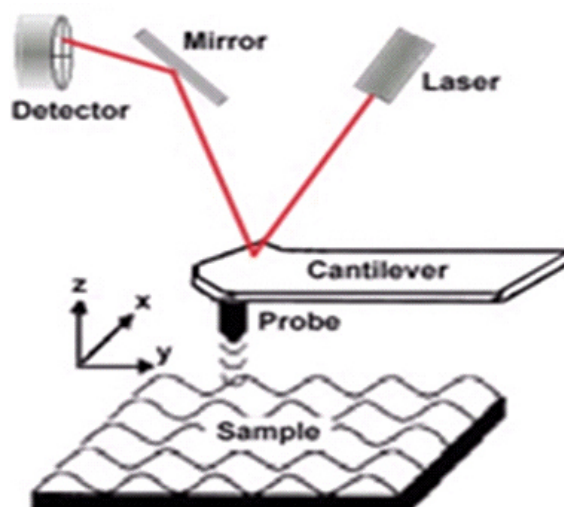


Figura 2.8: Diagrama esquemático y componentes principales de la técnica de AFM

En un microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones de alta energía (entre 2 y 40 KeV) es focalizado y se hace incidir sobre una muestra sólida. Como respuesta, la muestra genera una variedad de señales. El haz de electrones interactúa con los electrones de la muestra generándose una señal detectable. La señal medida contiene información de la topografía de la muestra. Los tipos de señales producidas por el SEM incluyen electrones secundarios, electrones retro dispersados, rayos X [9]. En la Figura 2.9 podemos ver los componentes principales del SEM.

Componentes principales del SEM:

- **Cañón de electrones:** Es necesario un mecanismo para la producción de electrones, dado por dos tipos de cañón de electrones: Cañón termiónico, el cual aplica una energía térmica a un filamento de tungsteno, el cual tiene un alto punto de fusión que produce un camino axial de electrones a través de la columna hasta llegar al espécimen bajo observación; El cañón de emisión de campo, que genera un fuerte campo eléctrico para “arrancar” a los electrones que están asociados con ella. En ambos mecanismos, el cañón de electrones se ubica en la parte superior de la columna, mientras que la muestra o espécimen en la parte inferior de la columna.
- **Los lentes:** Similares a los lentes ópticos, pero basados en la capacidad que tienen los electroimanes para orientar el camino de los electrones. Estas lentes enfocan y controlan el camino de los electrones, asegurándose que lleguen de manera precisa al final de la columna.

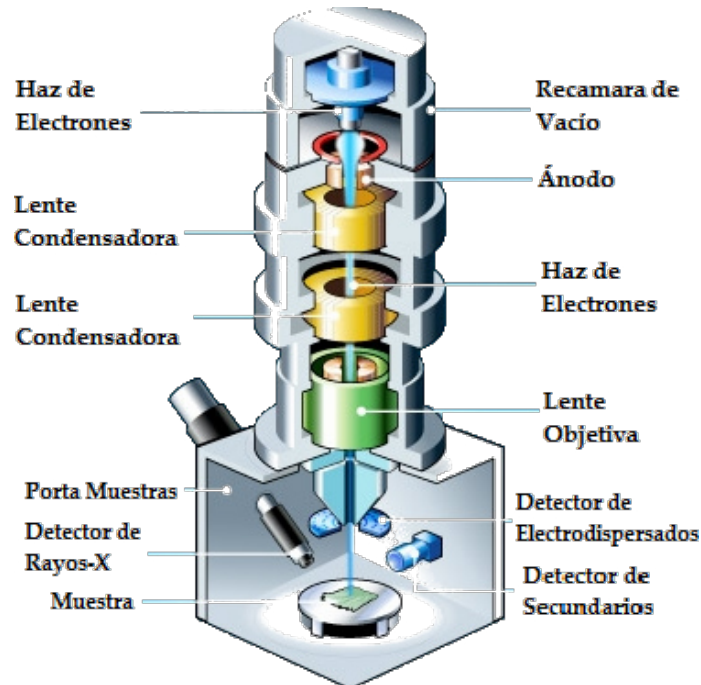


Figura 2.9: Diagrama esquemático de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido, SEM.

- El porta muestras: Es donde se ubican las muestras para ser examinadas. Debido a que la muestra debe permanecer inmóvil para producir imágenes claras, el porta muestra debe estar aislado de vibraciones mecánicas. Es posible variar el ángulo de la muestra para obtener imágenes de las diferentes regiones.
- Los detectores: Estos dispositivos detectan las diferentes señales provenientes de la muestra. Por ejemplo, el detector de electrones secundarios (Everhart-Thomley) registra los electrones desalojados de la superficie de la muestra, permitiendo obtener detalles superficiales. Los detectores de electrones electrodispersados y la señal de rayos-X permiten obtener la composición de la muestra.
- La recámara de vacío: El SEM requiere de vacío para ser operado (de 1×10^{-5} a 1×10^{-6} Torr). Sin un vacío apropiado el haz de electrones generado por el cañón de electrones encontrará partículas que lo dispersará.

2.2.3. Resistividad y efecto Hall

La medición de la resistividad de dos puntas se basa en la ley de Ohm, en la cual se establece que la corriente I que fluye en un cable es proporcional al potencial de

decaimiento V a lo largo del cable[3]:

$$V = RI \quad (2.12)$$

donde R es la resistencia del cable, que es dependiente de las dimensiones de éste, pero independiente del tamaño de la corriente o del potencial de decaimiento.

En general se puede eliminar la dependencia de R con relación a la forma del cable mediante la introducción de una cantidad característica en los metales. La resistividad ρ se define como la constante de proporcionalidad entre el campo eléctrico \mathbf{E} en un punto en el metal y la densidad de corriente \mathbf{J} que éste induce:

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{J} \quad (2.13)$$

La densidad de corriente \mathbf{J} es un vector del flujo de carga, cuya magnitud es el número de carga por unidad de tiempo que cruza una unidad de área A perpendicular al flujo.

Si una corriente uniforme I fluye a través de un cable de longitud L (cm) y de sección transversal de área A , la densidad de corriente será: $J = I/A$. De esta manera, el potencial de decaimiento a lo largo del alambre estará dado como:

$$V = \mathbf{E}L, V = (\rho IL)/A = RI \quad (2.14)$$

de donde se obtiene:

$$R = (\rho L)/A \quad (2.15)$$

En la Figura 2.10 se observa el arreglo para el cálculo de la resistividad ρ para una película delgada, donde el área transversal $A = wt$. De la ecuación (2.15) y

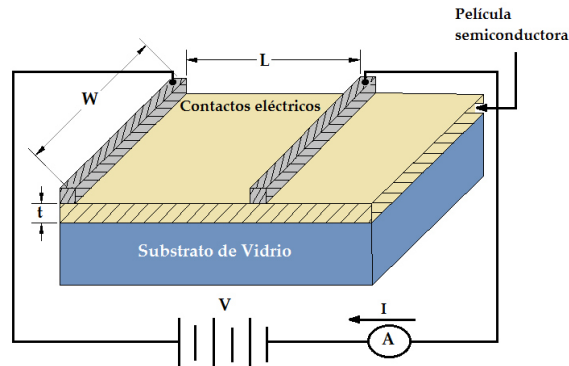


Figura 2.10: Esquema de dos puntas para determinar la resistividad de películas delgadas sobre un sustrato aislante de vidrio.

reemplazando $A = wt$, se tiene:

$$R = (\rho/t)(L/w) \quad (2.16)$$

R en ohms (Ω), así, la resistividad ρ está dada por:

$$\rho = R(wt/L) \quad (2.17)$$

donde ρ tiene unidades ($\Omega \text{ cm}$). Para un semiconductor dopado la resistividad está dada por:

$$\rho = \frac{1}{Ne\mu} \quad (2.18)$$

donde e es la carga del electron (C/cm^2), N es la concentración de carga y μ la movilidad de carga ($\text{cm}^2/\text{V s}$).

Efecto Hall

El efecto hall puede ser observado cuando en combinación de un campo magnético a través de una muestra y una corriente a lo largo de la longitud de la muestra crea una corriente eléctrica perpendicular a ambos, campo magnético y la corriente, que a su vez crean un voltaje transversal que es perpendicular a ambos. El principio subyacente es la fuerza de Lorentz, es decir, la fuerza sobre una carga puntual debido a los campos electromagnéticos [3, 24].

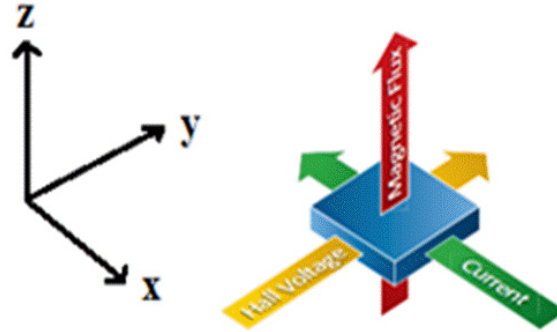


Figura 2.11: Ilustración del efecto Hall

Considerando un conductor rectangular de espesor t , un campo eléctrico es aplicado en la dirección x , así, la corriente I fluye a través de la muestra. Si w es el ancho de la muestra y t es el espesor. La densidad de corriente está dada por

$$J_x = I/wt \quad (2.19)$$

Si el campo magnético es aplicado a lo largo del eje z , la fuerza de Lorentz mueve los portadores de carga (electrones) hacia la dirección y . Esto resulta en la acumulación de carga en el borde de la muestra. Esto crea un campo eléctrico transversal \mathbf{E}_y y es conocido como voltaje de Hall y este efecto es llamado efecto Hall.

En condiciones estables, la fuerza del campo magnético es balanceada con la fuerza campo eléctrico. Matemáticamente se expresa:

$$e\mathbf{E}_y = ev\mathbf{B} \quad (2.20)$$

con v la velocidad de deriva de los portadores de carga, \mathbf{E}_y es el campo eléctrico de Hall desarrollado y \mathbf{B} es el campo magnético aplicado. La corriente I puede ser expresada:

$$I = NeAv \quad (2.21)$$

donde A es el área transversal.

Usando las ecuaciones (2.19) y (2.21), el voltaje de Hall V_H puede ser escrito:

$$V_H = \mathbf{E}_y w = v\mathbf{B}w = \frac{I\mathbf{B}}{Net} \quad (2.22)$$

$$V_H = R_H \frac{I\mathbf{B}}{t} \quad (2.23)$$

Reescribiendo la ecuación (2.23):

$$R_H = \frac{V_H t}{I\mathbf{B}} \quad (2.24)$$

donde R_H es llamado coeficiente de Hall

$$R_H = \frac{1}{Ne} \quad (2.25)$$

2.2.4. XPS

La espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés: X-ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica experimental que se utiliza para obtener información de los estados electrónicos ocupados de un material sólido. El principio de funcionamiento de esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico en la superficie del sólido se hacen incidir fotones monoenergéticos, emitiéndose electrones como resultado del intercambio de energía.

Cuando se utilizan fotones ubicados en el rango espectral ultravioleta, la técnica

experimental se llama espectroscopía fotoelectrónica de ultravioleta (UPS, por sus siglas en inglés); para fotones situados en el rango de rayos X, la técnica lleva por nombre espectroscopía fotoelectrónica de rayos X [41]. Los fotones tienen un poder de penetración dentro del sólido del orden de 1 a $10\mu\text{m}$, interactuando principalmente con los átomos de la región superficial del sólido [48]. Como el camino libre medio de los electrones en los sólidos es muy pequeño, los electrones detectados se originan a partir de pocas capas superficiales (2 a 10 nm). Por consiguiente, XPS es una técnica sensible para análisis químico superficial [61]. Debido a la sensibilidad característica de XPS para detectar transiciones a nivel núcleo de un átomo rodeado de un determinado ambiente químico (por ejemplo, estaño enlazado con átomos de estaño “Sn-Sn”, o estaño enlazado con átomos de oxígeno “SnO” o “SnO₂”, su energía de enlace va a diferir en todos los casos), a la técnica se le denomina con el nombre alternativo de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) [71].

La información que se obtiene directamente de un espectro de XPS es una gráfica del número de electrones detectados (intensidad) por intervalo de energía $N(E)$ vs. energía cinética (E_K). Como existe una variedad de posibles estados finales, hay una correspondiente variedad de E_K de los electrones emitidos. La E_K del fotoelectrón está dada como:

$$E_K = hv - E_B - \phi_s \quad (2.26)$$

donde hv =energía del fotón incidente, E_B =energía de enlace del orbital atómico del cual proviene el electrón, ϕ_s = función trabajo del material.

Como se puede observar de (2.26), la E_K del fotoelectrón está relacionada con la E_B , parámetro que define tanto al elemento y el nivel atómico del cual procede el electrón. La energía de enlace de los fotoelectrones es una propiedad intrínseca de cada elemento, el cual posee un conjunto único de E_B que no cambian para fuentes de rayos X de distinta energía. Sin embargo, E_B muestra variaciones dependiendo del ambiente químico que rodea al átomo (*tal como se mencionó anteriormente, con el ejemplo del estaño*): Las variaciones en el entorno químico del átomo se reflejan en corrimientos en el valor de E_B . En una gráfica de un espectro XPS se detectan los picos (o transiciones) característicos del nivel del núcleo superpuestos en un fondo de electrones dispersados inelásticamente, las transiciones Auger y los fotoelectrones emitidos del nivel de valencia ($E_B=0-35$ eV) [61, 71]. De toda esta colección de transiciones contenidas en un espectro XPS, se puede obtener información cualitativa comparando la posición y separación energética en E_B de las transiciones principales. Por medio de la altura o área bajo la curva de las transiciones principales, se puede estimar la concentración de elementos en la superficie de la muestra. Estos

picos característicos provienen de fotoelectrones de la superficie que no han sufrido pérdidas de energía y contribuyen, en intensidad, al pico característico de una transición determinada. La correlación del estado químico con E_B se determina con la ayuda de bases de datos o con espectros adquiridos de muestras de concentración y pureza conocida [48].

En un espectro XPS, el área bajo la curva de la transición se relaciona con el porcentaje de cada elemento presente. Al medir el área bajo la curva, se puede determinar el porcentaje en concentración atómica para cada elemento. La intensidad o número de fotoelectrones emitidos en una transición está dado por [48, 71]:

$$I_{ij} = n_{ij} f \sigma_{ij} \theta y \lambda A T \quad (2.27)$$

donde I_{ij} = área del pico j del elemento i , n_{ij} = concentración del elemento i a una distancia z dentro de la superficie (átomos/cm³), f = flujo de rayos X (fotones/cm²-s), σ_{ij} = sección eficaz de fotoionización del pico j del elemento i , θ = ángulo de salida de los fotoelectrones medidos respecto a la normal de la superficie, y = probabilidad de emisión de fotoelectrones normal a la superficie, λ = camino libre medio de los fotoelectrones (nm), A = área de detección de fotoelectrones provenientes de la muestra, T = eficiencia en la detección de electrones.

De la ecuación (2.27) se tiene que:

$$n_{ij} = \frac{I_{ij}}{f \sigma_{ij} \theta y \lambda A T} \quad (2.28)$$

El denominador de la ecuación (2.28) se define como el factor de sensibilidad S .

Si consideramos dos líneas intensas para dos elementos, entonces

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{I_1}{S_1}}{\frac{I_2}{S_2}} \quad (2.29)$$

Una expresión general para determinar la fracción atómica de elementos presentes es la siguiente:

$$C = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum \frac{I_i}{S_i}} \quad (2.30)$$

donde la suma se realiza sobre todos los elementos detectados.

2.2.5. Espectroscopía UV-Vis

En un experimento de espectroscopia UV-Visible, un haz de luz se hace incidir de manera normal hacia una muestra. En este caso, una película delgada. El haz de luz se barre en una longitud de onda (λ) en el espectro electromagnético, que abarca desde la región Ultravioleta ($\lambda = 190\text{-}400\text{ nm}$), pasando por la región visible ($\lambda = 400\text{-}750\text{ nm}$) y el cercano infrarrojo ($\lambda = 750\text{-}1100\text{ nm}$). La luz que se transmite a través de la muestra se registra en un detector y se puede desplegar en *porcentaje de transmitancia* (%) ó absorbancia vs longitud de onda (λ). La instrumentación utilizada para medir la región de 190-1100 nm utiliza una combinación de lámparas de halógeno de tungsteno para la región visible e infrarroja cercana (350-1000 nm) y de deuterio para la región ultravioleta (190-350 nm) [33].

Capítulo 3

Modelos físicos para caracterización óptica/electrónica de los TCO's

La caracterización óptica es una parte fundamental en el proceso de evaluación de un material dirigido hacia aplicaciones tecnológicas. Entre las constantes ópticas a determinar están el índice de refracción (n , parte real), coeficiente de extinción (k , parte imaginaria) y ancho óptico (E_g), en su dependencia con la longitud de onda (denominada relación de dispersión) y espesor de la película. Para obtener las constantes ópticas, se utilizan diferentes métodos experimentales y modelos de ajuste.

Una técnica experimental utilizada es la elipsometría. En esta técnica, un haz de luz polarizada en un rango de energía determinada se hace incidir sobre el material. De las distintas orientaciones y dirección de polarización de la luz incidente, se puede obtener el cambio relativo de la fase (Δ) y la amplitud (Ψ) inducidas por la reflexión de la luz. En un experimento de elipsometría, los parámetros Δ y Ψ se miden directamente de espectro de la muestra. Entonces, partiendo de estos parámetros, se aplica un modelo compatible con el material analizado para obtener los parámetros ópticos (n , k , E_g , espesor) [17].

Otra técnica que permite obtener los parámetros ópticos, que será la utilizada en este trabajo, es la espectroscopía UV-Vis. En esta técnica, se registra un espectro de transmitancia a incidencia normal de una película depositada sobre un sustrato transparente. Entonces, partiendo de las curvas de transmitancia, se utiliza un procedimiento de deconvolución de espectros para obtener los parámetros ópticos [2, 43, 66].

En este capítulo se presentan los modelos utilizados para obtener las constantes ópticas de las películas de TCOs partiendo de las curvas de transmitancia (curvas T vs λ). En general, la secuencia de pasos es la siguiente:

- Con las curvas T vs λ se obtienen las curvas de dispersión de n vs λ , k vs λ , utilizando el método de la envolvente.
- De las curvas de n vs λ se obtiene el espesor óptico; del espesor óptico se obtienen (coeficiente de absorción) y E_g (ancho óptico prohibido).
- Con las curvas n vs λ se obtienen los demás parámetros de dispersión utilizando el modelo del oscilador de Drude-Lorentz.

3.1. Modelos ópticos

Modelo de la envolvente

Las propiedades ópticas que surgen de la interacción de la luz con un material sólido (que se denominará como “medio óptico”), se pueden clasificar en un grupo de fenómenos específicos. La clasificación más simple y general de estos fenómenos incluye la reflexión, propagación y transmisión de luz. Estos fenómenos ópticos se pueden cuantificar con parámetros que determinan las propiedades del medio [20]. En la implementación del modelo, se va a considerar que la luz se transmitirá a través del medio óptico, despreciándose los efectos de reflexión.

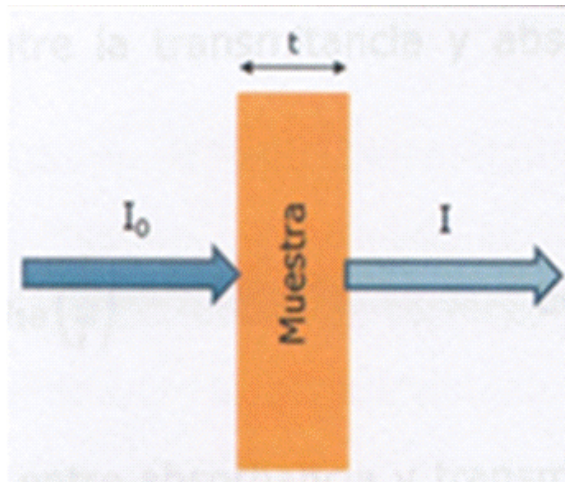


Figura 3.1: Esquema del paso de luz a través de un medio sólido de espesor t . I_0 es la intensidad incidente, I es la intensidad transmitida

Del esquema mostrado en la figura 3.1, se define a la transmitancia (T) como,

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.1)$$

Por otra parte, la absorción de la luz en un medio óptico se cuantifica con el coeficiente de absorción, que se define como la fracción de la potencia que se absorbe en el medio por unidad de longitud. Del esquema, la luz se está propagando en la dirección t . Entonces, si la intensidad (potencia óptica por unidad de área) en una posición t está dada por $I(t)$, entonces el decremento dI en intensidad en una “rebanada” dt , será $dI = -\alpha I(t) dt$ donde integrando se obtiene $I(t) = I_0 e^{-\alpha t}$.

De esta manera, la relación entre el coeficiente de absorción, transmitancia y espesor está dado por: $T = I(t)/I_0 = e^{-\alpha t}$. La transmitancia comúnmente se expresa en porcentaje, $T(\%) = \frac{I(t)}{I_0} \times 100\%$.

La absorción de un medio óptico también se puede cuantificar en términos de la absorbancia (A), definida como: $A = \log_{10}(\frac{1}{T})$.

Si se considera la propagación de un haz de luz a través de un medio transparente (es decir, cero absorbancia), su dispersión se describe por el índice de refracción, $n = \frac{c}{v}$, donde c es la velocidad de la luz en el vacío y v es la velocidad de la luz en el medio.

Por otra parte, la refracción y absorción en un medio se describen a través del índice de refracción complejo \tilde{n} , dado por $\tilde{n} = n + ik$, donde n (índice de refracción) es la parte real, relacionada con la dispersión de la luz, y k (coeficiente de extinción) es la parte compleja, relacionada con la absorción de la luz. La relación entre k y α está dada por $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$.

Las constantes ópticas de las películas delgadas se van a obtener utilizando el modelo de la envolvente, desarrollado originalmente por Manifacier et al. [43] y posteriormente por Swanepoel [66].

Para este modelo (ver figura 3.2), considérese una película delgada de espesor t , colocada (depositada) sobre un sustrato transparente de espesor muy grande o infinito. La película posee un índice de refracción \tilde{n} , que varía con el rango de la longitud de onda. El índice de refracción del sustrato s , posee el mismo valor con el rango de la longitud de onda y $\alpha = 0$. El índice de refracción al aire es $n = 1$.

En un experimento de transmitancia, la longitud de coherencia de la luz, l_c , es mayor que el espesor de la película delgada [20]. Por esta razón, el espectro de transmitancia presentará oscilaciones, las cuales surgen por efectos de interferencia. Las oscilaciones se utilizarán para obtener las constantes ópticas y también serán

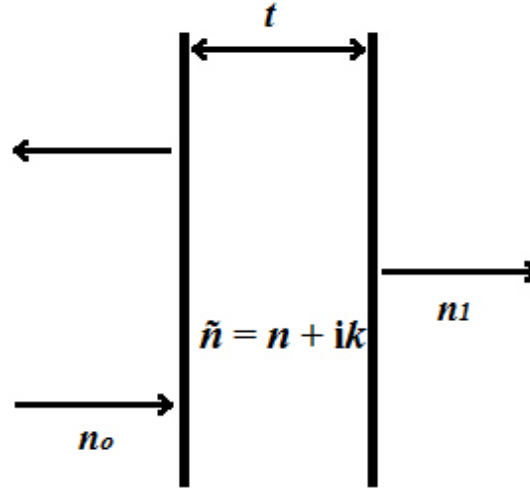


Figura 3.2: Reflexión y transmisión de la luz para una película de espesor t

una vía para evaluar cualitativamente la calidad de la película: una película muy delgada o poco homogénea en espesor no producirá oscilaciones debido al efecto de interferencia destructiva y dispersión y por lo tanto, el espectro de transmitancia será un continuo.

En la figura 3.3 se muestra el espectro UV-Vis de transmitancia para una película delgada de In_2O_3 . En la gráfica se pueden apreciar las oscilaciones que surgen de los efectos de interferencia. Utilizando los máximos y mínimos, se pueden obtener dos curvas continuas que se denominarán T_M y T_m , respectivamente.

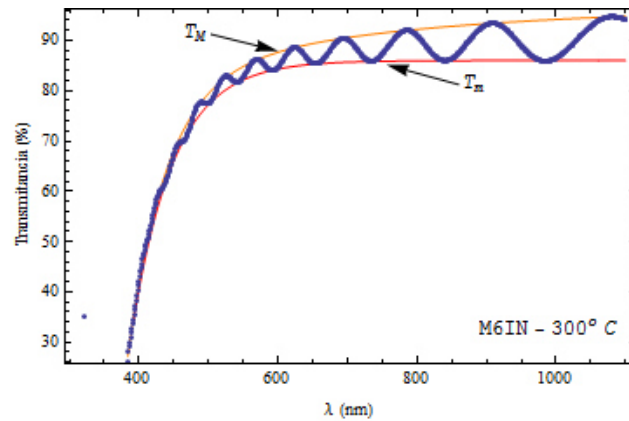


Figura 3.3: Espectro UV-Vis de transmitancia para una película de In_2O_3 . En la gráfica, los efectos de interferencia dan lugar a la aparición de oscilaciones. De la gráfica, los máximos y los mínimos se pueden ajustar a curvas continuas, denominadas T_M y T_m , respectivamente.

De esta manera, los parámetros ópticos (\tilde{n} , α , t) en función de la longitud de

onda, se pueden calcular con el uso de las envolventes T_M y T_m .

Con los datos experimentales proporcionados en el espectro UV-Vis, la transmitancia se puede ajustar a una curva de la forma

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos(\varphi) + Dx^2} \quad (3.2)$$

de donde

$$\begin{aligned} A &= 16n^2n_s \\ B &= (n+1)^3(n+n_s^2) \\ C &= 2(n^2-1)(n^2-n_s^2) \\ D &= (n-1)^3(n-n_s^2) \\ \varphi &= \frac{4\pi nt}{\lambda}, x = e^{-\alpha t} \end{aligned}$$

n_s es el índice de refracción del sustrato y t es el espesor de la película.

Con la ecuación (3.2) se debe encontrar una función continua para los valores máximos y mínimos, T_M y T_m respectivamente. El tipo de curva puede variar y se ajusta la más conveniente. Para el espectro de la figura 3.3, tanto T_M como T_m se ajustan a una ecuación del tipo doble exponencial de la forma $y(x) = y_0 + a_1 e^{\frac{-x}{t_1}} + a_2 e^{\frac{-x}{t_2}}$ pudiendo elegirse otro ajuste.

La expresión para el índice de refracción en la región de absorción media ($\lambda = 450$ nm-550 nm) y transparente ($\lambda = 550$ nm-1100 nm) está dada por,

$$n = [N + (N^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (3.3)$$

donde

$$N = \frac{2n_s}{T_m} + \frac{n_s^2 + 1}{2}$$

El índice de refracción del sustrato, s , puede ser obtenido en el límite incoherente (ya que su espesor es infinito, más allá de la l_c) con la ecuación,

$$T = \frac{2n_s}{n_s^2 + 1} \quad (3.4)$$

El espesor t de la película está dado por la expresión

$$t = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (3.5)$$

donde n_1 y n_2 son los correspondientes índices de refracción para las longitudes de onda λ_1 y λ_2 respectivamente para dos máximos (o mínimos) adyacentes.

Debido a los problemas con la exactitud y los errores generados cuando n es obtenido con la ecuación (3.5), es necesario utilizar otro procedimiento. Para este propósito, la ecuación básica para un patrón de franjas de interferencia está dada como:

$$2nt = m_f \lambda \quad (3.6)$$

donde m_f es un entero para un máximo y un entero y medio para un mínimo. Un enfoque grafico es necesario para un nuevo ajuste, esto es, graficar $l/2$ vs n/λ con el objetivo de obtener los valores de m_f y t .

Dado que n se obtuvo para datos discretos, esto es, máximos y mínimos con la ecuación (3.6), es posible obtener $n(\lambda)$ para todo el rango de transmitancia utilizando la ecuación de Cauchy [20]:

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{A_1}{\lambda^2} + \frac{A_2}{\lambda^4} + \dots \quad (3.7)$$

donde n_0, A_1, A_2, \dots son constantes.

En el umbral del borde de absorción ($\lambda = 450$ nm), el coeficiente de absorción α puede ser obtenido de la fórmula

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln\left[\frac{100}{T_0}\right] \quad (3.8)$$

donde T_0 son los valores de transmitancia experimentales y t el espesor de la muestra.

En las regiones de absorción débil y media, el coeficiente de absorción se obtiene con las envolventes a través de la fórmula,

$$\alpha = -\frac{1}{t} \ln[x] \quad (3.9)$$

■ Para los valores de T_M :

$$x = \frac{E_M - [E_M^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - n_s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - n_s^2)} \quad (3.10)$$

donde

$$E_M = \frac{8n^2n_s}{T_M} + (n^2 - 1)(n^2 - n_s^2)$$

- Para los valores de T_m :

$$x = \frac{E_m - [E_m^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - n_s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - n_s^2)} \quad (3.11)$$

donde

$$E_m = \frac{8n^2n_s}{T_m} - (n^2 - 1)(n^2 - n_s^2)$$

Asimismo, también es posible calcular el coeficiente de absorción con ambas envolventes (T_M y T_m), obteniendo un T_i que representa una curva que pasa por los puntos de inflexión de las oscilaciones:

$$x = \frac{F - [F^2 - (n^2 - 1)^3(n^2 - n_s^4)]^{1/2}}{(n - 1)^3(n - n_s^2)} \quad (3.12)$$

donde

$$F = \frac{8n^2n_s}{T_i}$$

$$T_i = \frac{2T_M T_m}{T_M + T_m}$$

En el borde de absorción, la variación de α con la energía del fotón ($h\nu$) sigue la siguiente relación:

$$(\alpha h\nu)^r = A(h\nu - E_g) \quad (3.13)$$

donde A es el parámetro de borde ancho y E_g el ancho óptico prohibido. Los valores de E_g se obtienen al graficar $(\alpha h\nu)^r$ versus $h\nu$; con $r = 2$ para una transición directa y $r = 1/2$ para una transición indirecta. Estas gráficas se denominan curvas Tauc [2, 40, 55, 68]. Extrapolando en la región lineal con $(\alpha h\nu)^2 = 0$, el intercepto horizontal produce el valor de E_g . En la figura 3.4 se ilustra un esquema de estados electrónicos donde se distingue la diferencia entre ancho directo y ancho indirecto.

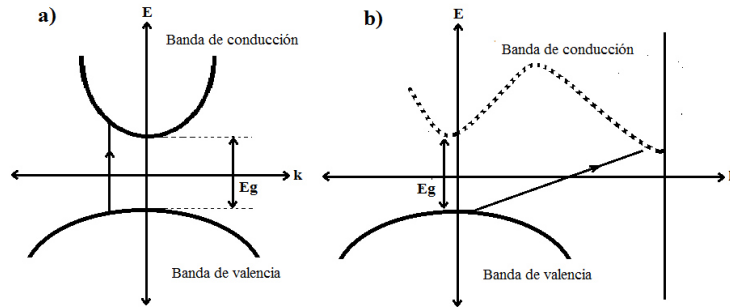


Figura 3.4: Transición directa (a) e indirecta (b) de la banda de valencia a la banda de conducción en materiales semiconductores.

Una vez obtenida α de la ecuación (3.13), el coeficiente de absorción de la película puede ser modelado por la ecuación de dispersión de Cauchy [2, 20, 75]:

$$Ln[\alpha(\lambda)] = a_0 + \frac{A_1}{\lambda^2} + \frac{A_2}{\lambda^4} + \dots \quad (3.14)$$

donde a_0, A_1, A_2, \dots son constantes.

Modelo de Drude-Lorentz

El espectro de excitación electrónica de una substancia se puede analizar en términos de la constante dieléctrica dependiente de la frecuencia, $\varepsilon_r(w)$ [17]

$$\varepsilon_r(w) = \varepsilon_1(w) + i\varepsilon_2(w) \quad (3.15)$$

La constante dieléctrica está relacionada con el índice de refracción a través de $\tilde{n}^2 = \varepsilon_r(w)$.

La constante dieléctrica está dada por la ecuación de Drude-Lorentz [17, 20]:

$$\varepsilon_r(w) = \varepsilon_\infty - \frac{w_p^2}{w(w + i\gamma_p)} + \sum_{m=1}^n \frac{f_m w_m^2}{w_m^2 - w^2 + iw\gamma_m}, n = 1 \quad (3.16)$$

Al lado derecho de $\varepsilon_r(w)$, ε_∞ es la constante dieléctrica de alta frecuencia.

El 2^{do} término contiene el oscilador de Drude. Éste representa las propiedades de conductividad del material en la región del infrarrojo cercano, donde w_p es la frecuencia del plasma y γ_p es la velocidad de relajación del portador (o amortiguamiento).

El 3^{er} término contiene el oscilador de Lorentz. Éste representa el comportamiento de la energía de banda prohibida del material en la region del UV cercano, donde f_m es la fuerza del oscilador de Lorentz con una frecuencia central w_m y un amortiguamiento γ_m . La frecuencia w_m es el límite del valor más allá del cual se inducen modos de vibración de la red. Por lo tanto el modelo solo considera excitaciones electrónicas.

Mediante la aplicación del modelo del oscilador Drude modificado para semiconductores, la dependencia de la frecuencia de la constante dieléctrica $\varepsilon_r(w)$ está dada como:

$$\varepsilon_r(w) = \varepsilon_{opt} - \frac{Ne^2}{m^*\varepsilon_0} \frac{1}{(w^2 + i\gamma_p w)} \quad (3.17)$$

donde $\varepsilon_\infty \equiv \varepsilon_{opt}$ es la constante dieléctrica de alta frecuencia, medida en la region del espectro transparente, por debajo del borde de absorción interbanda, $\gamma_p = \frac{1}{\tau_p}$ es el

amortiguamiento (τ_p tiempo de relajación), y m^* es la masa efectiva del electrón en la estructura de bandas del semiconductor. La frecuencia de plasma w_p está dada como:

$$w_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_{opt}\varepsilon_0 m^*} \quad (3.18)$$

Para semiconductores, w_p es una frecuencia en el rango del IR [20].

Dentro del contexto del oscilador simple, Wemple and DiDomenico [72] desarrollaron una relación semi-empírica para la dispersión del índice de refracción (n) expresada en la forma:

$$\frac{1}{n^2 - 1} = \frac{E_0}{E_d} - \frac{1}{E_0 E_d} (hv)^2 \quad (3.19)$$

donde E_0 es la energía de excitación promedio para las transiciones electrónicas, E_d es la energía de dispersión, o la medida de la fuerza media del oscilador. En la ecuación (3.19), E_d se relaciona a $\varepsilon_1(w)$ en altas frecuencias, arriba de $\varepsilon_2(w)$ de corte.

Graficando $\frac{1}{n^2-1}$ vs $\frac{1}{(hv)^2}$ y ajustando con una línea recta, se pueden obtener los valores de E_0 , E_d [60, 63]. Al considerar la parte real de la dispersión, entonces $n^2 = \varepsilon_\infty$).

En el límite de las bajas frecuencias $\varepsilon_r(0) = \varepsilon_L$, donde ε_L es la constante dieléctrica estática, relacionada con la contribución de la red. En este límite de bajas frecuencias se tiene que [20]:

$$\varepsilon_\infty = \varepsilon_L - \frac{e^2}{\pi c^2} \frac{N}{m^*} \lambda^2. \quad (3.20)$$

Graficando n^2 vs λ^2 y ajustando a un línea recta, se pueden obtener los valores de ε_L y $\frac{N}{m^*}$, N es la densidad de portadores (electrones/cm³) y m^* es la masa efectiva.

Una vez que se obtienen los parámetros, $\frac{N}{m^*}$ y E_g , la masa efectiva, m^* , se puede obtener a partir de la siguiente ecuación [8, 21]:

$$\frac{m}{m^*} = 1 + \frac{p^2}{2mE_g} \quad (3.21)$$

donde m es la masa libre del electrón, $p = \hbar K$ and $K = 2\pi/c_0$ es el vector de la red recíproca más corto, con c_0 la constante de red [11]. En esta fórmula, se asume un comportamiento parabólico en la estructura de banda en $\Gamma = 0$ y un momentum constante p (elemento de matriz del momentum).

La frecuencia de colisión está dada como [17, 20, 72]:

$$w_\tau = \frac{\rho N e^2}{m^*} \quad (3.22)$$

donde e es la carga del electron, m^* es la masa efectiva y ρ es la resistividad de la película. La frecuencia de colisión se relaciona a los procesos de colisión entre las cargas libres y las impurezas en una estructura policristalina. La frecuencia de colisión w_τ , es inversamente proporcional a la movilidad de carga μ por:

$$\mu = \frac{e}{w_\tau m^*} = \frac{1}{\rho N e} \quad (3.23)$$

La frecuencia de colisión y la movilidad de carga nos dan información acerca del comportamiento de la densidad de defectos en la estructura de red material.

Conductividad THz y modelo de Drude-Smith

De la relación entre la constante dieléctrica y el índice de refracción se define la conductividad compleja de un material como [73]:

$$\tilde{n}^2(w) = \varepsilon_r(w) = \varepsilon_\infty + i \frac{\sigma^*}{w \varepsilon_0} \quad (3.24)$$

La conductividad THz de un nanomaterial es descrita por el modelo de Drude-Smith por la relación [4, 64]:

$$\sigma^* = \frac{\varepsilon_0 w_p^2 \tau}{1 - i w \tau} \left(1 + \frac{\gamma}{1 - i w \tau} \right) \quad (3.25)$$

El valor de γ puede variar de 0 a -1 que corresponde al límite de dispersión isotrópica para una alta localización de carga [73, 74] y se obtiene de las relaciones $\mu = (1 + \gamma) e \tau / m^*$ y $\sigma_0 = \varepsilon_0 w_p^2 \tau (1 + \gamma)$.

Extrayendo de la ecuación 3.25 las componentes real e imaginaria para la conductividad [73, 74]:

$$Re[\sigma^*] = \frac{\varepsilon_0 w_p^2 \tau [(1 + \gamma) + w^2 \tau^2 (1 - \gamma)]}{(1 + w^2 \tau^2)^2}$$

$$Im[\sigma^*] = \frac{\varepsilon_0 w w_p^2 \tau^2 (1 + 2\gamma + w^2 \tau^2)}{(1 + w^2 \tau^2)^2}$$

De las ecuaciones anteriores se puede extraer un máximo de $Re[\sigma^*]$ y un máximo y un mínimo de $Im[\sigma^*]$, así, tomado las derivadas de la ecuaciones anteriores, se espera un máximo valor de $Re[\sigma^*]$ localizado en una frecuencia angular $w_{Re,Max} = [-(1 + 3\gamma)/(1 - \gamma)]^{1/2} / \tau$. De manera similar se esperan valores extremos de la componenten

imaginaria de la conductividad $\text{Im}[\sigma^*]$ y su cruce con el eje de frecuencias angular: $w_{Im,Max} = [-3\gamma + (9\gamma^2 + 2\gamma + 1)^{1/2}]^{1/2}/\tau$, $w_{Im,Min} = [-3\gamma - (9\gamma^2 + 2\gamma + 1)^{1/2}]^{1/2}/\tau$ y $w_{Im,Cero} = (-1 - 2\gamma)^{1/2}/\tau$.

De esta manera, los parámetros ópticos que se van a obtener a través de los modelos de la envolvente y del oscilador de Drude-Lorentz para los TCO's, han quedado descritos en esta sección.

Capítulo 4

Síntesis y caracterización de películas delgadas de In_2O_3 y SnO_2

En este capítulo se incluye la parte de síntesis y caracterización de las películas de óxido de indio (In_2O_3) y óxido de estaño (SnO_2) depositadas por erosión iónica DC, así como los resultados con su respectiva discusión y conclusiones generales.

4.1. Crecimiento y caracterización de las películas

Las películas fueron depositadas en sustratos de vidrio utilizando el equipo descrito en el capítulo 2. Previo al depósito, los sustratos se sometieron a limpieza por ultrasonido. Se utilizaron blancos de In y de Sn (1" diámetro, 1/8" espesor, 99.999 % pureza) para crecer el In_2O_3 y el SnO_2 , respectivamente. Se realizaron varios experimentos, planeados de manera sistemática en el control de parámetros experimentales (crecimiento en la cámara y posterior tratamiento térmico), para obtener muestras de alta calidad cristalina y alta transparencia. Del grupo de depósitos realizados, se presentan los resultados para dos muestras de In_2O_3 y una de SnO_2 .

- **Crecimiento del In_2O_3 .** Con el blanco colocado en el magnetrón, el sistema de vacío se activa para llegar a una presión base de 6.3×10^{-5} Torr dentro de la cámara. Posteriormente se introduce el argón para ajustar la presión de trabajo a 20 mTorr con un flujo calibrado a 20 sccm. Controlando el voltaje de la fuente DC, se genera el plasma a una potencia de 10 Watts. Con estas condiciones y con el obturador colocado entre el magnetrón y el porta sustrato, se realiza una limpieza del blanco durante 5 minutos. Completada la limpieza, se introduce el oxígeno a un flujo calibrado de 1 sccm. Entonces, se retira el obturador

y se efectúa el depósito de la película durante 15 minutos. Debido a que la erosión iónica utiliza la captura magnética de electrones para confinarlos cerca del cátodo, eventualmente se genera un desgaste mecánico del blanco, lo que produce cambios en la tasa de depósito. El desgaste se compensó controlando el voltaje. Del grupo de muestras se presentarán dos, depositadas a 310 volts y 300 volts, etiquetadas como M1 y M2. Posterior al crecimiento, ambas muestras se sometieron a tratamiento térmico por una hora a 100°, 200°, y 300° C, en una atmosfera de Ar a 15 mTorr.

- **Crecimiento del SnO_2 .** Con el blanco colocado en el magnetrón, el sistema de vacío se activa para llegar a una presión base de 6.3×10^{-5} Torr dentro de la cámara. Posteriormente se introduce el argón para ajustar la presión de trabajo a 16 mTorr con un flujo calibrado a 20 sccm. Controlando el voltaje de la fuente DC, se genera el plasma a una potencia de 10 Watts y 320 volts. Con estas condiciones y con el obturador colocado entre el magnetrón y el porta sustrato, se realiza una limpieza del blanco durante 5 minutos. Completada la limpieza, se introduce el oxígeno a un flujo calibrado de 1 sccm. Entonces, se retira el obturador y se efectúa el depósito de la película durante 15 minutos. Posterior al crecimiento, la muestra se sometió a tratamiento térmico por una hora a 300°C, en una atmosfera de Ar+O₂ a 16 mTorr.

4.2. Resultados y discusión

Para la caracterización de las propiedades estructurales, las muestras se analizaron con un difractómetro Rigaku Miniflex II, radiación $\text{CuK}\alpha$. Se utilizó una geometría estándar Bragg-Bretano θ - 2θ , con un tamaño de paso de 0.02°. Las medidas de transmisión óptica fueron obtenidas con un espectrofotómetro UV-vis Beckmann DU 640, para un rango de longitud de onda de 300 a 1100 nm. Las mediciones de conductividad se realizaron con un equipo de efecto Hall Ecopia HSM 3000. Las características de espesor y homogeneidad fueron examinadas en sección transversal con un FESEM Nanosem 200. Para la evaluación de la rugosidad y morfología en superficie se utilizó un AFM de Veeco Electronics, en modo de contacto.

4.2.1. Caracterización estructural

Los difractogramas de M1 y M2 como función de la temperatura se incluyen en la figura 4.1, donde se observa que ambas muestras presentan un crecimiento

de tipo policristalino, característico de los sistemas tipo película delgada. Conforme aumenta la temperatura, el crecimiento policristalino prevalece, pero las películas comienzan a presentar una orientación preferencial, donde una reflexión tiende a ser la más prominente. Indexando las reflexiones de las muestras con los estándares del ICDD, se encuentra que corresponden a la estructura cristalina bcc del In_2O_3 , con los planos de red (211), (222), (400) y (622) para $2\theta = 21.46^\circ$, 30.56° , 35.4° y 60.58° , respectivamente. Estas posiciones están en concordancia con el estándar ICDD #71-2195 ($a_0 = 10.11 \text{ \AA}$). El crecimiento en intensidad de la reflexión (222) indica la orientación preferencial a lo largo de esta dirección. Asimismo, la intensidad de esta reflexión, más alta y más angosta a 300°C , es indicador de la mayor calidad cristalina de la película en este valor de temperatura. Los resultados obtenidos son similares a los reportados para el crecimiento de películas delgadas de In_2O_3 por erosión iónica DC [30], evaporación térmica [58] y depósito por láser pulsado [26, 68]. Además, para ambas muestras a 300°C aparecen dos reflexiones de baja intensidad a $2\theta = 37.66^\circ$ y 45.68° . Al indexarlas corresponden a las reflexiones (113) y (024) de la estructura rombohedral del In_2O_3 tipo ilmenita, ICDD #73-1809 ($a_0 = 5.490 \text{ \AA}$, $c_0 = 14.520 \text{ \AA}$).

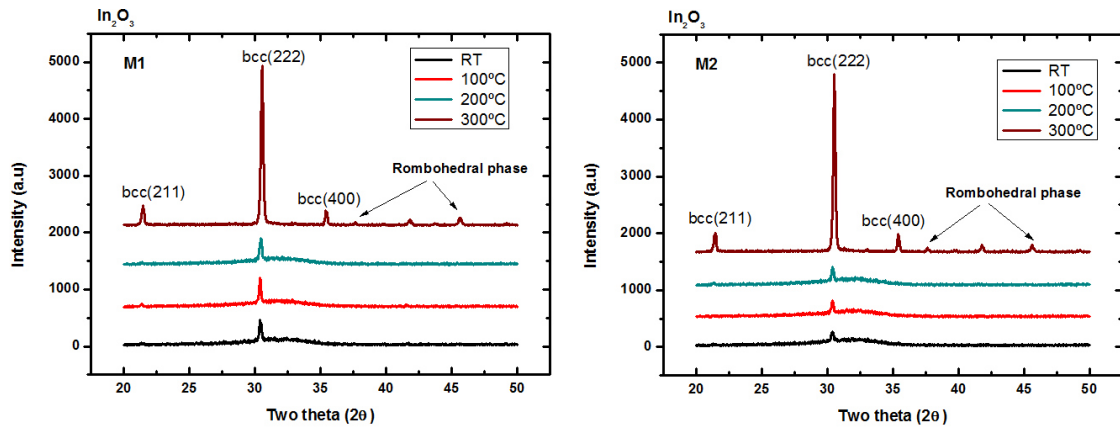


Figura 4.1: Patrones de difracción de rayos-X en función de la temperatura para M1 y M2, depositados en Ar+O₂ (95 % Ar-5 % O₂) a una temperatura ambiente (Room temperature, RT) del sustrato de 23°C . Se muestra los efectos de los tratamientos térmicos en Ar durante 1 hora, donde se observa que la intensidad de los picos tiende a incrementarse cuando se incrementa la temperatura.

Análisis de los difractogramas

Una vez identificadas las fases del In_2O_3 , se implementó un procedimiento para obtener los parámetros de red (en este caso “a”, de la fase cúbica) de los difracto-

gramas. En este procedimiento se utiliza la ecuación de Bragg,

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda \quad (4.1)$$

Y la fórmula de la distancia entre planos d_{hkl} . Para el caso de la celda cúbica, d_{hkl} está dada como:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.2)$$

Para una celda tetragonal (que se aplicará para SnO_2), d_{hkl} está dada como:

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{a^2}{h^2 + k^2} + \frac{c^2}{l^2}} \quad (4.3)$$

Entonces, d_{hkl} se sustituye en la fórmula de Bragg para combinar ambas ecuaciones y de esta manera expresar a 2θ en función de los planos (hkl). Entonces, los planos (hkl) con su respectivo ángulo 2θ se extraen de los difractogramas. Con estos datos, se utiliza un análisis de correlación múltiple por mínimos cuadrados, donde el parámetro por ajustar es el parámetro de red, utilizando el valor de estándar a_0 del ICDD como valor de inicio.

En la figura 4.2 se presenta en gráfica la evolución del parámetro de red con la temperatura. En ambas muestras el comportamiento es similar, donde el parámetro de red “ a ” presenta un valor mayor respecto al estándar “ a_0 ”, que por su naturaleza de material en polvo, no presenta efectos de estrés (en inglés denominado “strain”). Cuando $a > a_0$, el estrés es positivo y se denomina “tensile strain”. En caso contrario, el estrés negativo se denomina “compressive strain”, cuando $a < a_0$. El tipo de estrés se obtiene con la fórmula:

$$\epsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \times 100\% \quad (4.4)$$

donde a es el parámetro de red de la película y a_0 es el parámetro de red del estándar ICDD.

Cuando la temperatura se lleva a 300°C, el parámetro de red de ambas muestras tienden a aproximarse al valor del estándar y el estrés positivo también tiende a disminuir. De esta manera, la temperatura es un factor que contribuye a incrementar la calidad cristalina y disminuir el estrés de las películas. Simultáneamente, se observa para la reflexión (222) que el ángulo 2θ se corre hacia valores mayores (de $2\theta=30.38^\circ$ a $2\theta=30.52^\circ$) conforme se incrementa su intensidad.

En la figura 4.3 se incluyen los difractogramas para una película de SnO_2 . A temperatura ambiente (TA), no se observa algún plano que sea detectable a las con-

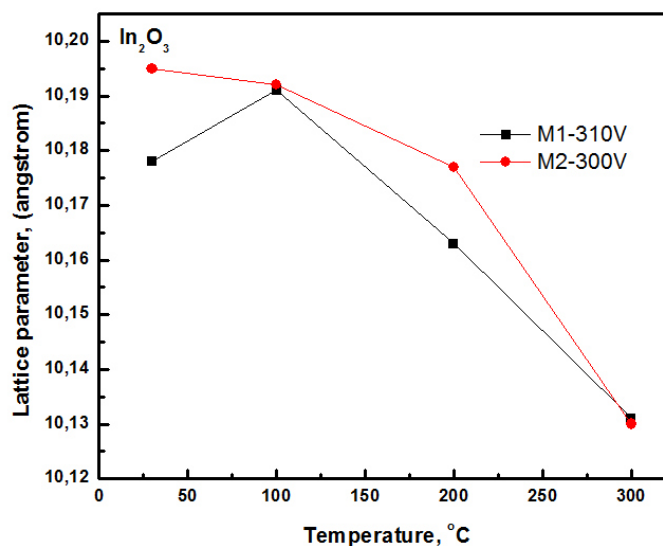


Figura 4.2: Evolución del parámetro de red “a” con la temperatura de la estructura cúbica del In_2O_3 .

diciones de análisis. A 100°C y 200°C, la película presentó el mismo comportamiento que a TA, por lo que los difractogramas a estas temperaturas no fueron incluidos en la figura. A 300°C ya se observa la presencia de algunas reflexiones y el crecimiento policristalino de la película. Del difractograma a 300°C, la indexación de las cuatro reflexiones detectables corresponde a los planos (110), (101), (200) y (211) de la estructura tetragonal del SnO_2 , ICDD 88-0287 ($a_0=4.737 \text{ \AA}$, $c_0=3.186 \text{ \AA}$). Los parámetros de red de esta muestra, utilizando el procedimiento ya descrito y con el uso de las fórmulas (4.1) y (4.4), arroja como resultado que $a=4.74 \text{ \AA}$ y $c=3.17 \text{ \AA}$. En este caso, la celda está reducida en la dirección “c” y extendida en la dirección “a”. Esta película no presenta un crecimiento preferencial a una dirección definida, tal como el observado para las muestras de óxido de indio.

4.2.2. Caracterización óptica y eléctrica

En la figura 4.4 se despliegan los espectros de transmitancia (columna izquierda) y curvas Tauc (columna derecha) como función de la temperatura para (a) M1 y (b) M2. En las tablas 4.1 y 4.2 se enlistan los parámetros obtenidos para M1 y M2 respectivamente.

De las curvas de transmitancia, se observa que ambas muestras presentan una alta transparencia, de 90 % en promedio, en un rango de 500-1100 nm para todos los valores de temperatura. Las curvas también presentan oscilaciones, las cuales también son indicadores de la buena calidad de las películas en cuanto a la homogeneidad

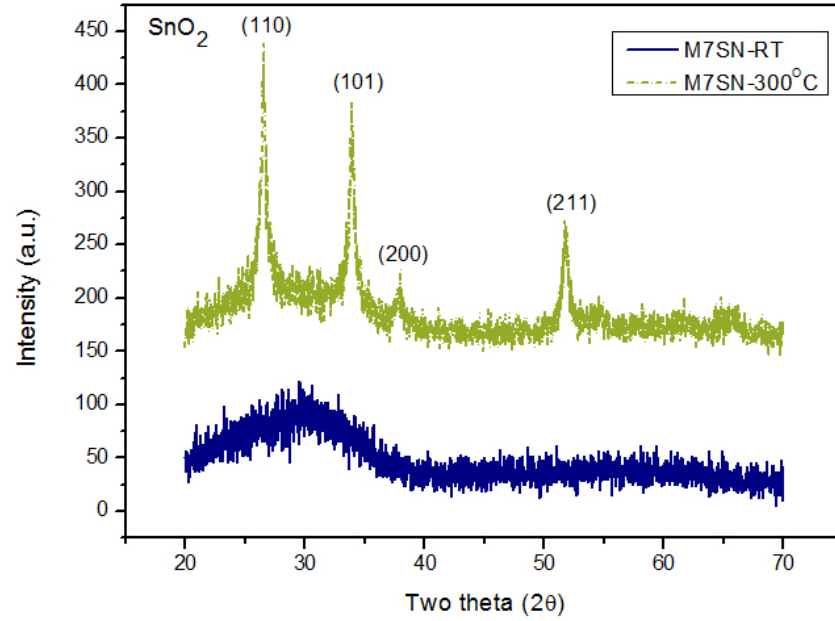


Figura 4.3: Patrones de difracción de rayos-X en función de la temperatura para la película de SnO_2 .

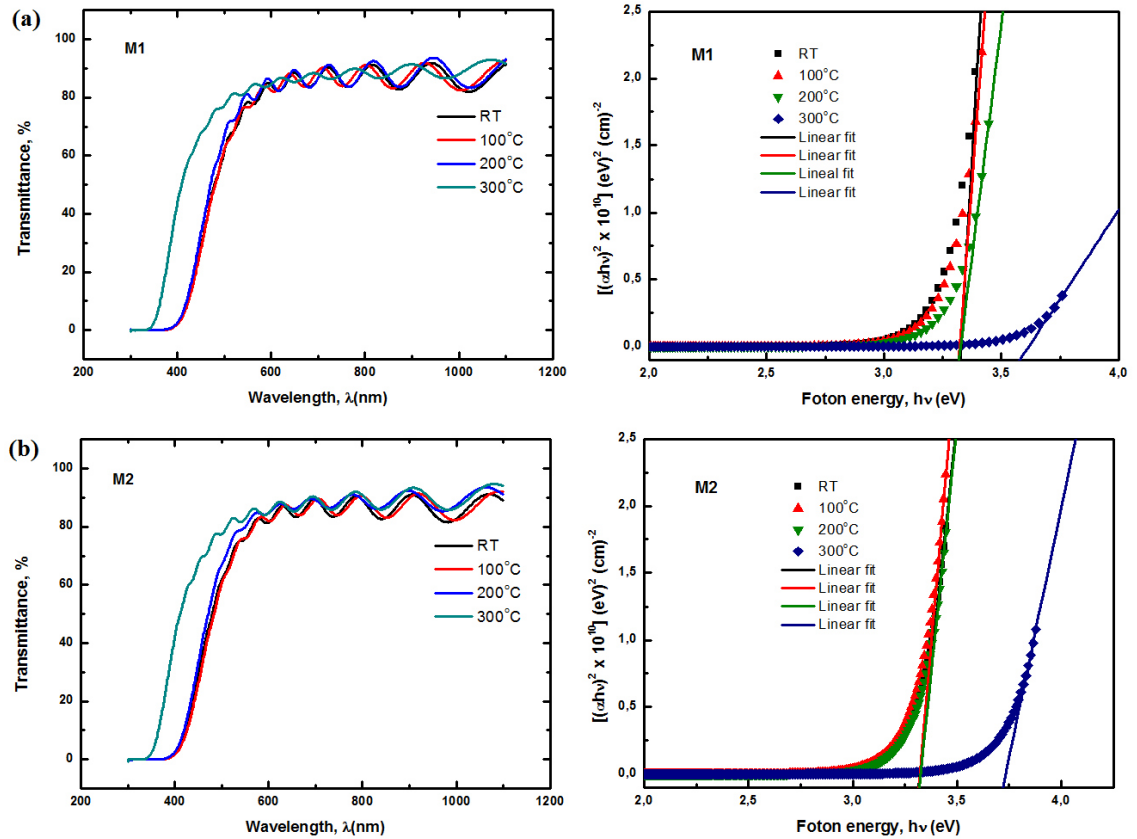


Figura 4.4: Espectros de transmitancia y curvas Tauc para (a) M1 y (b) M2.

en su espesor. Cuando el espesor de película es uniforme, los efectos de interferencia dan lugar a las oscilaciones. Los factores que pueden influir en la no aparición de oscilaciones serían un espesor no uniforme y una alta rugosidad superficial. Además, en ambas muestras se observa un corrimiento del borde de absorción para 300°C. Este corrimiento también se observa en las curvas Tauc, como un desplazamiento en energía del ancho prohibido, E_g . En ambas muestras permanece muy similar a TA, 100°C y 200°C con valores de $E_g \approx 3.3$ eV. A 300 °C, el corrimiento del E_g es notorio para ambas muestras, $E_g \approx 3.6$ eV y $E_g \approx 3.7$ eV para M1 y M2, respectivamente. Este corrimiento al azul, aunado al ensanchamiento del E_g , se denomina *efecto Burstein-Moss* [17].

Cuando una película mejora en la calidad cristalina, en este caso por efecto de la temperatura, el corrimiento al azul (o ensanchamiento de la banda prohibida) se produce por el llenado de los electrones cercanos al fondo de la banda de valencia E_v que se pasan a la parte superior de la banda de conducción E_c . El incremento en el ancho de banda prohibido por los electrones extras en E_c , promueve un incremento en la concentración de portadores N . De manera contraria, un corrimiento al rojo (y un estrechamiento en la banda prohibida) con la temperatura, puede ir acompañado de un decremento en el ordenamiento estructural y una reducción en N . La mejora de la calidad cristalina con el ensanchamiento de la banda prohibida por el efecto de la temperatura para M1 y M2, concuerda con otros reportes experimentales para películas de In_2O_3 [26, 40, 60] y películas de ITO [59].

En la figura 4.5 se incluyen las gráficas del índice de refracción (n vs λ) y del coeficiente de extinción (k vs λ) para (a) M1 y (b) M2. En las curvas de n vs λ , para ambas muestras y todos los valores de temperatura, el índice de refracción se conserva casi constante en la región transparente y media, donde comienza a aumentar conforme se llega a la zona de absorción. Este comportamiento es el que se presenta para una dispersión normal de Kramers-Kröning [20, 63]. Aunque el comportamiento de n se mantiene similar, a 300°C se observa una disminución en su valor. Para propósitos de comparación, los valores del índice de refracción para $\lambda = 550$ nm como referencia, se incluyen en la columna 3, tablas 4.1 y 4.2. Para ambas muestras, el índice de refracción se mantiene en $n \approx 2.1$, para TA y 100°C. Para 200°C, los valores discrepan entre M1 y M2, esto es $n \approx 2.1$ y $n \approx 1.9$, respectivamente. Sin embargo, a 300°C, el índice de refracción de ambos tiende al valor de $n \approx 1.8$. En este valor de temperatura es cuando el parámetro de red de ambas muestras también tiende a ser similar. Cuando el índice de refracción disminuye, implica que la dispersión disminuye en el medio, en este caso la película de In_2O_3 . De la misma figura 4.5 se puede

observar que el coeficiente de extinción “ k ”, también experimenta una reducción en su valor con la temperatura. Una reducción en el coeficiente de extinción indica una reducción en la rugosidad de la película [63].

De esta manera, la recristalización de las muestras por el efecto de la temperatura resulta en la reducción de los defectos. Los defectos por su parte contribuyen a la dispersión de la luz [38], ya que un tamaño de grano pequeño maximiza este efecto, que también puede llevar a una reducción de la transmisión [56]. Entonces, a mayor temperatura, se tiene una mayor calidad cristalina, mayor tamaño de grano, menor densidad de defectos y menor rugosidad.

En las tablas 4.1 y 4.2., columna 7, se enlistan los valores de ε_L y ε_{opt} . Como función de la temperatura, los valores de ε_L y ε_{opt} muestran una pequeña variación para ambas muestras. Sin embargo, en todas las temperaturas $\varepsilon_L > \varepsilon_{opt}$. Este hecho implica que el índice de refracción se incrementa de manera gradual a medida que avanza a la región de resonancia, en la proximidad del ancho de banda prohibida, lo cual es consistente con la relación de Kramers- Kröning para una dispersión normal [20]. Por otra parte, los valores obtenidos de ε_{opt} concuerdan con los reportados en la literatura para el óxido de indio [69, 70].

Para efectos de comparación, se enuncian algunos valores de n (para $\lambda = 550$ nm) reportados en la literatura: $n = 1.62$ - 1.87 para In_2O_3 depositado por oxidación térmica [60], $n = 1.52$ para el ITO [17], $n = 2$ para películas de In_2O_3 depositada por oxidación térmica [23], $n = 1.6$ a 2 para películas de In_2O_3 depositado por spray pirolisis [44]. Las variaciones surgen como resultado de diferencias en la densidad de la película, presencia de defectos, espesor, algunas teniendo como origen el tipo de técnica de depósito.

En la figura 4.6 se incluyen dos gráficas representativas de $\frac{1}{n^2-1}$ vs E^2 y n^2 vs λ^2 , correspondiente a M1 a TA. Los parámetros de dispersión E_0 y E_d , extraídos de estas gráficas, se enlistan en las tablas 4.1 y 4.2, junto con el resto de los parámetros opto-electrónicos w_p y $\frac{N}{m^*}$.

En reportes de Wemple y Di Domenico [60], para una amplio número de cristales óxidos tipo wüurzita, encuentran que (i) $E_d > E_0$ y (ii) $E_0 \approx 2E_g$. Adicionalmente, se reporta que E_d exhibe una dependencia con el número de coordinación de átomos y la valencia, con poca dependencia del ancho de banda prohibido. Se encontró que las condiciones (i) y (ii) se cumplen en las muestras M1 y M2 y que los valores de E_0 y E_d obtenidos, son cercanos a los reportados por otros autores. Por ejemplo, en la referencia [59] se obtienen valores de $E_0 = 6.64, 5.86, 6.27$ y $E_d = 18.63, 14.90, 14.86$ eV para películas de In_2O_3 preparadas por oxidación térmica para tres valores

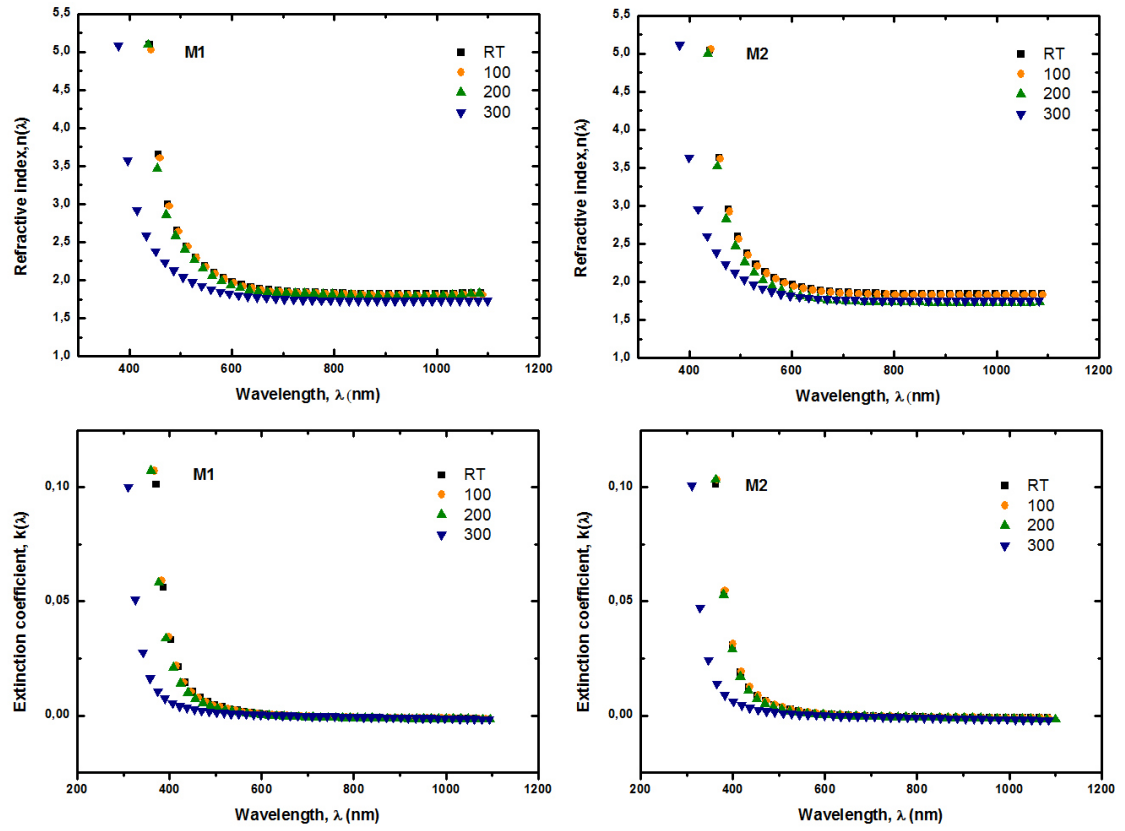


Figura 4.5: Graficas del índice de refracción y del coeficiente de extinción para (a) M1 (b) M2.

distintos de temperatura. Los autores de la referencia [44] han calculado valores E_0 y E_d de 7.12 y 16.81 respectivamente para In_2O_3 . Para el caso del ITO [63], se han reportado valores de $E_0 = 4.9, 5.1, 5.9, 6.1, 6.9$ y $E_d = 9.5, 10.5, 11.1, 11.5, 12.2$ eV, para películas preparadas por evaporación con haz de electrones, con diferentes concentraciones de Sn (% wt) a TA.

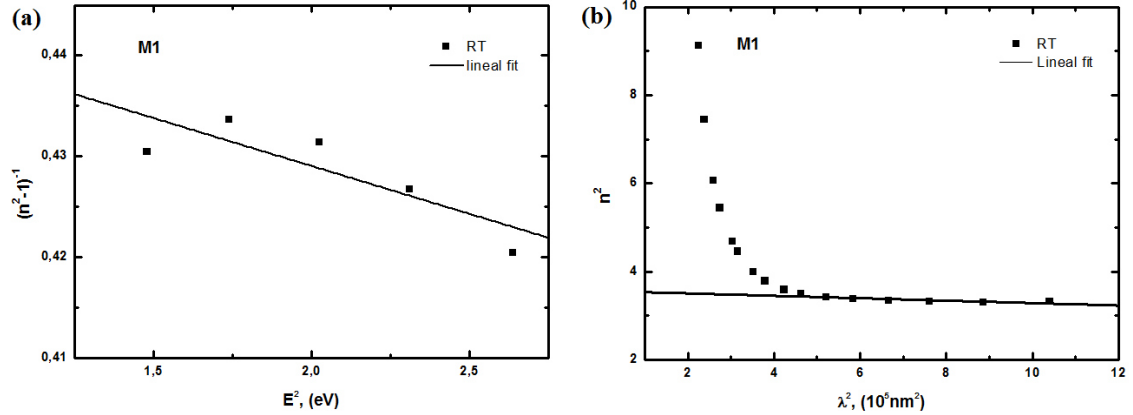


Figura 4.6: Gráficas de (a) $\frac{1}{n^2-1}$ vs E^2 y (b) n^2 vs λ^2 para M1 a TA.

En cuanto a la frecuencia del plasma, w_p , los valores calculados están el orden de 10^{14} rad/seg, que corresponde a la región infrarroja media, en concordancia con los valores reportados para óxidos metálicos semiconductores [20, 60]. Como información adicional, se ha reportado que cuando el In_2O_3 se dopa con Sn, el valor de w_p se puede incrementar una magnitud de orden, $\approx 10^{15}$ rad/seg [17, 59].

En la última columna de las tablas 4.1 y 4.2 se incluye la medición experimental de la concentración de carga N por efecto Hall, para 300°C. Para ambas muestras, los valores son muy similares, de $N = 1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ y $N = 1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

En ambas muestras, tanto el borde de absorción como el ancho de banda prohibido, permanecen sin cambios a TA, 100° C y 200° C. Sin embargo, de las caracterizaciones llevadas a cabo, se encuentra que 300°C es la temperatura en la cual se obtiene la mejor calidad cristalinidad y óptica de las películas de In_2O_3 . Por debajo de 300°C, las fronteras de grano y los defectos estructurales donde predomina la baja calidad cristalina, se mantiene una alta dispersión. A 300°C, no se observan diferencias significativas entre la M1 y M2, por lo que las diferentes condiciones de voltaje durante su respectivo crecimiento, no influyen en el resultado final.

En la figura 4.7 se incluye el espectro de transmitancia y las curvas Tauc para la película de SnO_2 a 300°C. En la gráfica, se puede observar una transmitancia promedio del $\approx 90\%$ en la región transparente, así como la presencia de oscilaciones. En

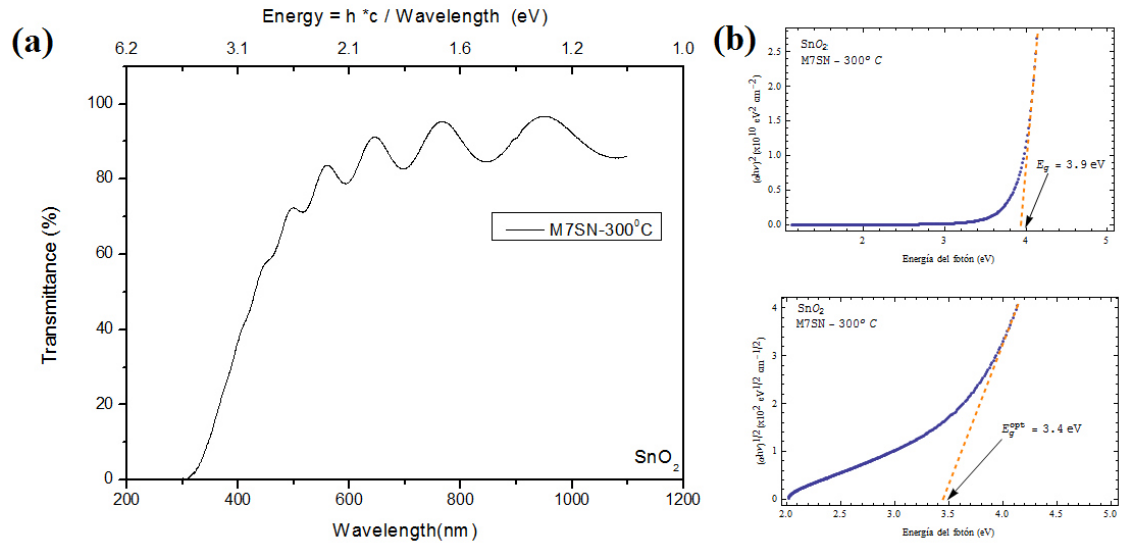
Cuadro 4.1: Parámetros opto-electrónicos obtenidos para M1.

T (°C)	d (nm)	E_g (eV)	$n(\lambda)$ (550 nm)	ε_{opt}	ε_L	E_0 (eV)	E_d (eV)	$w_p(10^{14})$ (s ⁻¹)	$\frac{N}{m^*}(10^{56})$ (Kg m ³) ⁻¹	$N(10^{19})$ (cm ⁻³)
RT	1324	3.3	2.16	3.2	3.4	7.8	17.7	7.7	2.1	-
100	1447	3.3	2.17	3.2	3.5	7.8	17.4	9.0	2.8	-
200	1467	3.3	2.11	3.1	3.3	7.1	15.6	6.6	1.6	-
300	1525	3.6	1.89	2.9	3.1	7.8	14.1	8.3	2.3	1.2

Cuadro 4.2: Parámetros opto-electrónicos obtenidos para M2.

T (°C)	d (nm)	E_g (eV)	$n(\lambda)$ (550 nm)	ε_{opt}	ε_L	E_0 (eV)	E_d (eV)	$w_p(10^{14})$ (s ⁻¹)	$\frac{N}{m^*}(10^{56})$ (Kg m ³) ⁻¹	$N(10^{19})$ (cm ⁻³)
RT	1522	3.3	2.12	3.3	3.7	7.6	17.7	6.7	1.6	-
100	1551	3.3	2.11	3.2	3.4	8.0	18.2	6.8	1.6	-
200	1551	3.3	1.99	2.9	3.0	8.8	17.2	6.1	1.3	-
300	1530	3.7	1.89	3.0	3.1	8.8	17.8	6.4	1.4	1.4

la curva Tauc, se obtiene en el borde de absorción que $E_g = 3.9$ eV, valor que corresponde al reportado para óxido de estaño en película delgada. Además, se obtuvo un espesor óptico de 800 nm.


 Figura 4.7: Espectro de transmitancia (a) y curvas Tauc (b) para SnO_2 a 300°C.

En la figura 4.8 se presentan las gráficas del índice de refracción (n vs λ) y del coeficiente de extinción (k vs λ) para SnO_2 a 300°C. (a) M1 y (b) M2. En la curvas de n vs λ , el índice de refracción se conserva casi constante en la región transparente y media, donde comienza a aumentar conforme se llega a la zona de absorción. Entonces, la película de óxido de estaño presenta, al igual que las películas de óxido

de indio, una dispersión normal de Kramers-Kröning. Asimismo, la gráfica de k vs λ presenta también el comportamiento característico de una dispersión normal.

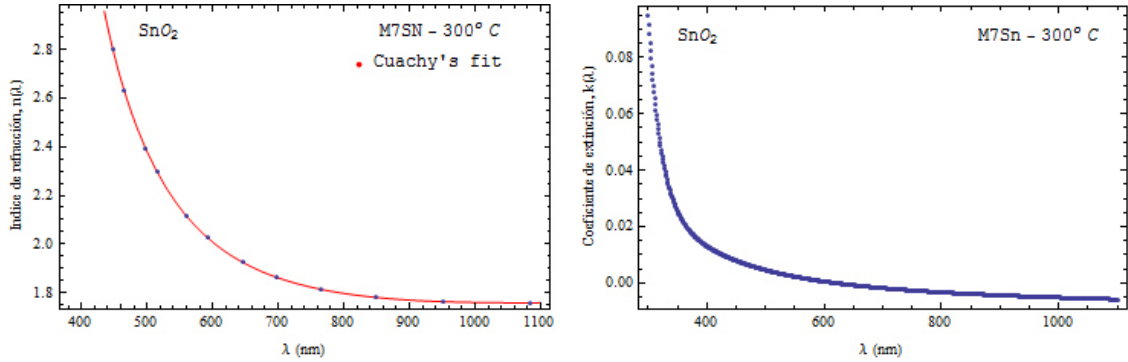


Figura 4.8: Gráficas del índice de refracción (a) y del coeficiente de extinción (b) para SnO_2 a 300°C.

Por completez, en la figura 4.9 se incluyen gráficas de $\frac{1}{n^2-1}$ vs E^2 y n^2 vs λ^2 para SnO_2 a 300°C. Los parámetros de dispersión E_0 , E_d , ε_∞ , ε_L y N/m^* se incluyen en las mismas figuras. En este caso, también se cumple que $\varepsilon_L > \varepsilon_\infty$, consistente con la dispersión normal observada en la figura 4.8.

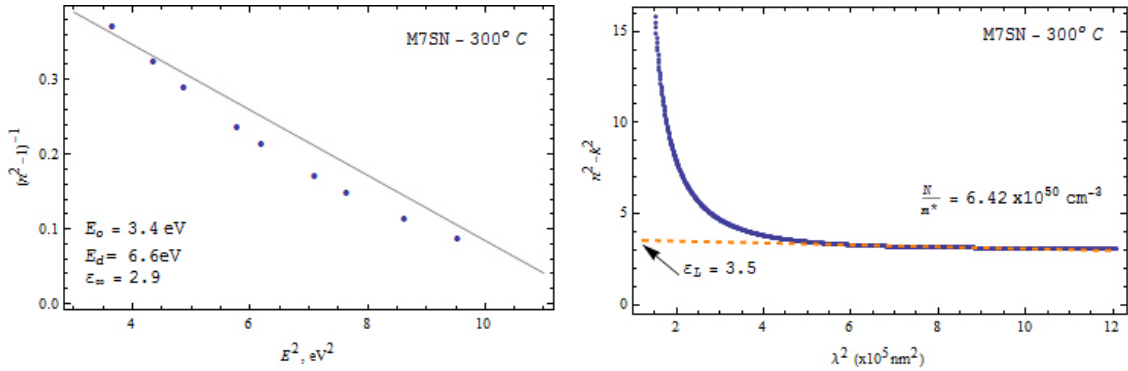


Figura 4.9: Gráficas $1/(n^2 - 1)$ vs E^2 y n^2 vs λ^2 para una muestra de SnO_2 a 300°C.

4.2.3. Caracterización morfológica

En la figura 4.10 se presentan las imágenes de M2 a 300°C en vista plana (a) y en sección transversal (b). De las imágenes, se puede observar que la película presenta una superficie texturizada y un espesor homogéneo.

En la figura 4.11 se presentan las imágenes de AFM de las películas con tratamiento térmico de 300°C. Se puede observar que la superficie de ambas muestras presenta un texturizado uniforme, con crecimiento de tipo columnar. Del análisis

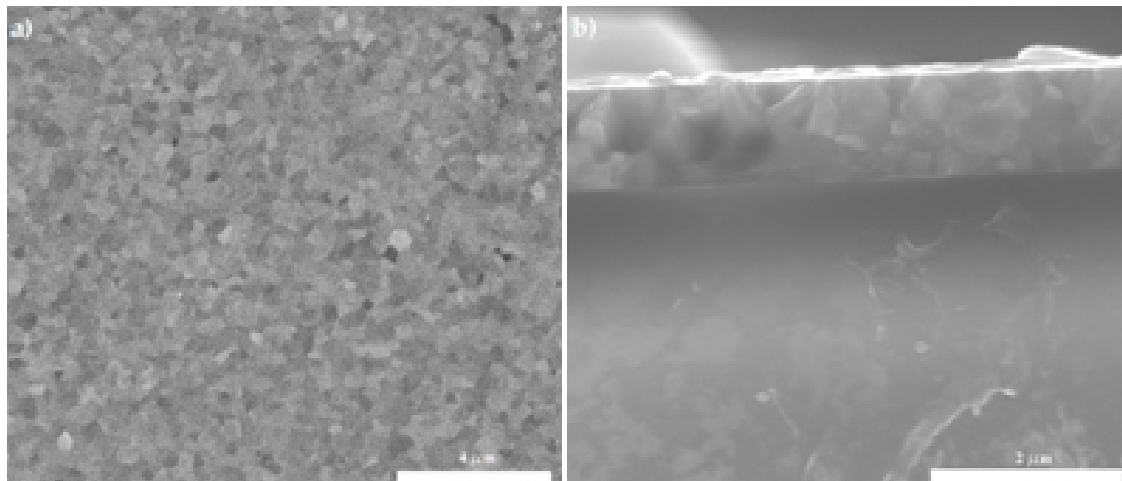


Figura 4.10: Micrografías obtenidas por SEM de (a) Superficie y (b) de la sección transversal para una muestra (M2) de In_2O_3 con un tratamiento térmico a 300°C .

estructural por AFM (ver histogramas), se obtiene para M1 que $R_{rms} = 4.7$ nm, con tamaño de grano de 10.3 nm. Para M2 se obtiene $R_{rms} = 2.6$ nm, con tamaño de grano de 8.2 nm.

En la figura 4.12 se presenta una imagen de SEM en sección transversal para el SnO_2 a 300°C . En la imagen, se puede observar que la película posee un espesor homogéneo, consistente con la presencia de oscilaciones en las curvas de T vs λ , que denotan una película de alta calidad estructural, al igual que para el caso de las muestras de In_2O_3 .

4.3. Conclusiones

Se depositaron películas delgadas de In_2O_3 y de SnO_2 sobre sustratos de vidrio por medio de la técnica de erosión iónica reactiva. Las películas delgadas de In_2O_3 se sometieron a un régimen de tratamiento térmico por una hora a 100°C , 200°C y 300°C en una atmósfera reductora de argón a 15 mTorr. La película de SnO_2 se sometió a un tratamiento térmico por una hora a 100°C , 200°C y 300°C en una atmósfera de $\text{Ar}+\text{O}$.

Las mediciones con rayos X muestran que las películas son de naturaleza policristalina. Conforme aumenta la temperatura, el crecimiento policristalino prevalece, pero las películas comienzan a presentar una mayor calidad cristalina. De la indexación de planos, se encuentra que el In_2O_3 presenta una fase cúbica, en concordancia con el estándar ICDD #71-2195 ($a_0 = 10.11$ Å). A 300°C , El crecimiento en intensi-

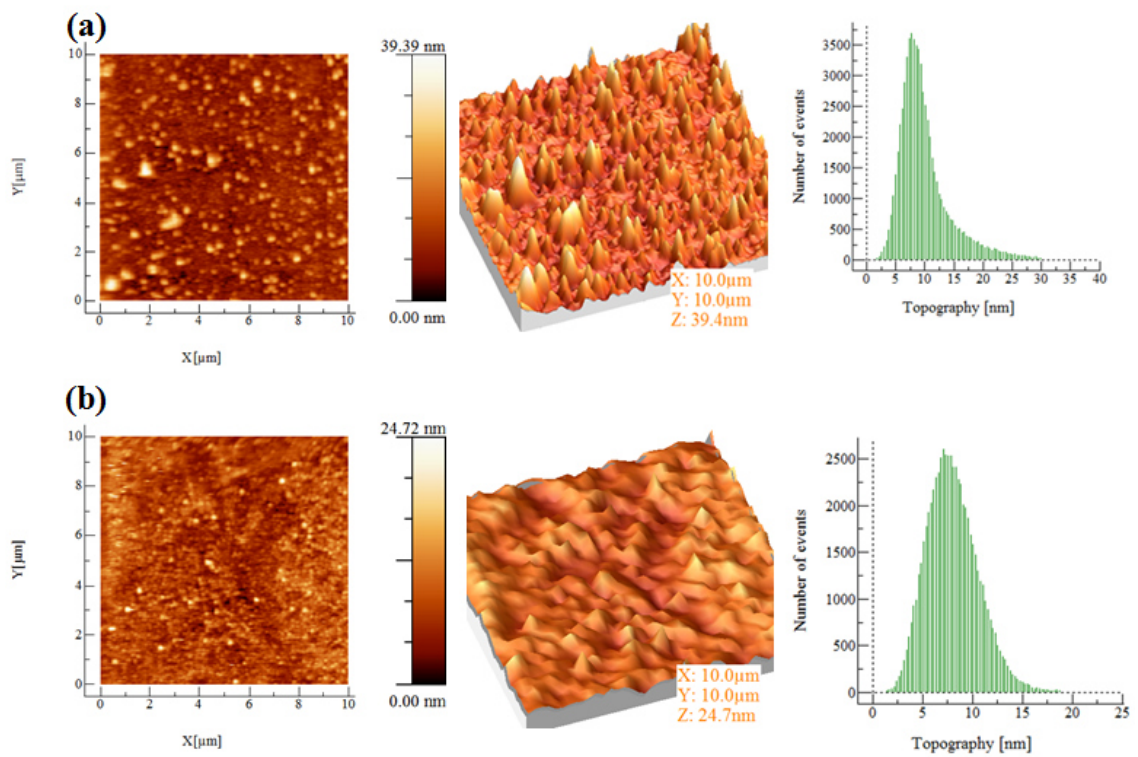


Figura 4.11: Rugosidad obtenida de los datos de AFM en modo de contacto para las muestras (a) M1 y (b) M2.

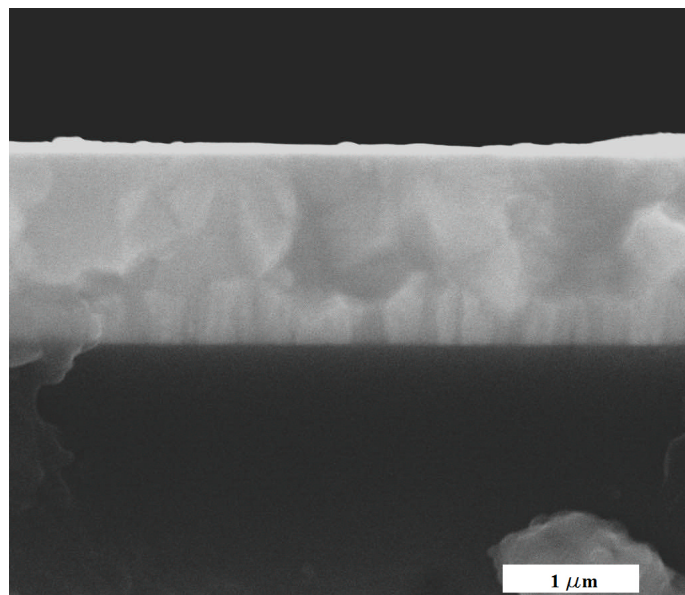


Figura 4.12: Micrografía de SEM en sección transversal para la película de SnO_2 a 300°C.

dad de la reflexión (222) indica la orientación preferencial a lo largo de esta dirección. En esta temperatura también se detecta una fase In_2O_3 rombohedral tipo ilmenita, en concordancia con el estándar ICDD #73-1809 ($a_0 = 5.490 \text{ \AA}$, $c_0 = 14.520 \text{ \AA}$). La temperatura induce una mejora en la cristalinidad debido a la reducción en el estrés compresivo y la contracción del parámetro de red, pero va acompañada de una transición parcial, de estructura cúbica a rombohedral. Para el SnO_2 , para TA, 100°C y 200°C , no se observa algún plano que sea detectable a las condiciones de análisis. A 300°C , se detecta una estructura tetragonal, en concordancia con el estándar ICDD #88-0287 ($a_0 = 4.737 \text{ \AA}$, $c_0 = 3.186 \text{ \AA}$). Esta película no presenta un crecimiento preferencial a una dirección definida.

Las mediciones con espectroscopia UV-Vis para el In_2O_3 , mostraron una transmitancia óptica promedio del 90 %, tanto para TA, como para 100°C , 200°C y 300°C . Conforme aumenta la temperatura, el borde de absorción presenta corrimientos en energía, de $E_g = 3.3 \text{ eV}$ para TA, hasta $E_g = 3.6\text{-}3.7 \text{ eV}$ para 300°C , como consecuencia del efecto Burstein-Moss. Los parámetros ópticos y de dispersión extraídos de los espectros de transmitancia, a través del modelo de la envolvente y del modelo de Drude-Lorentz, son comparables con los reportados por otros autores para películas de In_2O_3 .

Con la evaluación de las propiedades cristalinas, ópticas y los resultados obtenidos del análisis morfológico, se encuentra que las películas poseen una alta calidad, comparable a la requerida para aplicaciones de TCO's como dispositivos optoelectrónicos.

Por otra parte, al profundizar en el desarrollo de los modelos para la extracción de parámetros ópticos, se ha abierto la posibilidad de evaluar películas delgadas de TCO's que posean aplicaciones potenciales como metamateriales.

Capítulo 5

Crecimiento y caracterización de un sistema bicapa $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

5.1. Introducción

Los avances tecnológicos en la energía fotovoltaica, como el uso de óxidos conductores transparentes (TCO), requiere investigación que involucre la caracterización de películas delgadas, superficies e interfaces. Óxidos conductores transparentes (TCO) son materiales que combinan una alta conductividad eléctrica y transparencia óptica en la parte visible del espectro. Por otro lado, el estudio de las interfaces de óxido de metal es un tema de gran interés debido a su importancia en la investigación científica básica y potenciales aplicaciones tecnológicas [77]. Se ha informado de que algunas interfaces entre óxidos aislantes son conductoras, e incluso superconductoras [14]. En la zona de interfaz (región en la que dos películas están en contacto), es posible inducir la formación de nuevos estados electrónicos, ya que la difusión de carga a través de la interfaz altera el nivel de dopaje de las capas, lo que ultimadamente influye en la formación de nuevos estados electrónicos [42, 67, 77].

En términos de estructura atómica, la interfaz puede ser: (1) aguda o (2) de transición, donde se forman nuevos compuestos químicos (ver figura 5.1). En este último caso, más de dos fases diferentes pueden estar en equilibrio térmico entre sí [42]. Al considerar la interfaz entre dos materiales diferentes, las propiedades de la interfaz pueden ser descritas en términos de su concentración e identificación química [42].

Como ya se ha mencionado, los TCO's de películas delgadas de SnO_2 y In_2O_3 son materiales de interés para múltiples aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos [1, 18, 22, 30, 42, 51, 60, 67, 76]. En general, el In_2O_3 y el SnO_2 sin dopar, son

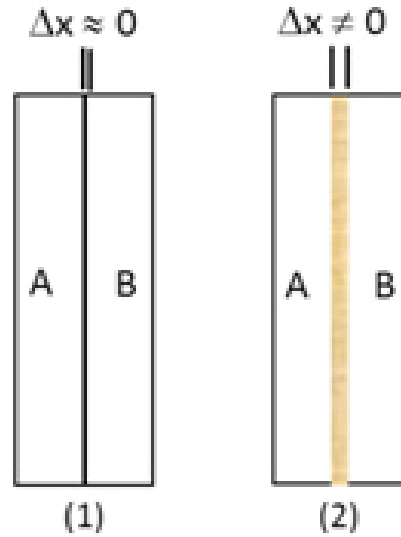


Figura 5.1: Diagrama esquemático de los tipos de interfaz: (1). Interfaz aguda. En este caso, la longitud de difusión $\Delta x \approx 0$, (2) Interfaz de transición, donde $\Delta x \neq 0$ y por consiguiente, se puede formar el equivalente a una tercera capa, resultado de la difusión y reacción de especies.

aislantes en su conformación estequiométrica. Esta propiedad se puede cambiar con un dopaje adecuado [1, 30]. El dopaje puede llevarse a cabo mediante el control de la concentración de vacantes de oxígeno a través de un método adecuado de síntesis, lo cual, combinado con un tratamiento térmico post-depósito, da como resultado una mejora de la calidad del cristal, la reducción de defectos, la ampliación de tamaño de grano y la liberación de esfuerzos internos [18]. Bajo condiciones reductoras, ambos óxidos adquieren conductividad de tipo n debido a la ocurrencia de vacancias de oxígeno [1, 18].

Cuando una película de SnO_2 se deposita sobre otra de In_2O_3 , se puede producir una reacción en interfaz durante el proceso de depósito, o durante un tratamiento de tratamiento térmico posterior al depósito. Por lo tanto, se puede esperar un cambio en las propiedades en la interfaz. En este caso, una bicapa $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ puede ser un candidato prometedor, donde la interfaz puede jugar como una tercera capa con propiedades de conducción tipo metálicas. Por lo tanto, la caracterización de este tipo de sistemas es de suma importancia, debido al potencial de las interfaces en mejorar las propiedades de conducción electrónica en heteroestructuras semiconductoras.

Este sistema propuesto también podría mejorarse la conductividad mediante la adición de nanopartículas metálicas en la interfaz. Los estados inducidos de banda metálicos (MIGS) en la interfaz, abren una nueva ventana para el diseño de materiales

inteligentes. Sin embargo, antes de intentar incorporar nanopartículas metálicas, es importante en primera instancia caracterizar una interfaz $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$.

5.2. Síntesis

Las películas fueron depositadas en substratos de vidrio usando un equipo de erosión iónica DC. Discos metálicos de In y Sn (ambos de 1" de diámetro y 1/8" de espesor) se utilizaron como blancos. La presión base de la cámara se establece en 6.3×10^{-5} Torr. La presión de trabajo fue de 20 mTorr con un flujo de 20 sccm y 1 sccm para argón y oxígeno, respectivamente. La tasa de depósito se monitorea con un sensor de celda de cuarzo. La película de óxido de indio se creció por la reacción de una mezcla de Ar + O sobre el vidrio. Entonces se crece la película de óxido de estaño, también por la reacción de una mezcla de Ar + O, sobre la película de óxido de indio. Cada blanco de limpia con una pre-erosión con argón durante 5 minutos previo al crecimiento de cada compuesto. Para ambos óxidos se utilizó un voltaje umbral de 300 Volts, que generaba una potencia de descarga de 10 Watts. El área de depósito efectiva es de 1 cm^2 .

Para el crecimiento de la bicapa, se desarrolló un diseño experimental para obtener una bicapa de proporción atómica In_2O_3 : SnO_2 de 90 %:10 %, respectivamente. En términos del experimento, esta proporción se obtiene controlando el espesor de cada película. Antes del diseño de la bicapa, se realizaron varios experimentos para cada óxido.

Se crecieron cuatro bicapas $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, etiquetadas como S1, S2, S3 y S4. Posterior al crecimiento, las películas se sometieron a tratamiento térmico a 300°C por una hora en dos regímenes distintos: dos de ellas (S1 y S2) en una atmósfera de argón a 15 mTorr, 20 sccm, y otras dos (S3 y S4) en una atmósfera de Ar + O a 15 mTorr (20 sccm y 1 sccm, respectivamente). Posterior a su respectivo tratamiento, todas las muestras se sometieron a tratamiento término a 400°C por 1 hora en vacío, a 3×10^{-3} Torr.

5.2.1. Diseño experimental de la bicapa $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$

La bicapa se diseñó para que el sistema en su totalidad consistiera en una proporción atómica In_2O_3 : SnO_2 de 90 %:10 %, respectivamente. Esta proporción atómica es semejante a la estequiometría estándar de una película de ITO. Al colocar una capa delgada de SnO_2 , se puede generar un canal de electrones en la interfaz de

ambas películas de TCO's. Descrito en secuencia se tiene lo siguiente,

1. El peso atómico A (gramos/mol) de los elementos de interés son los siguientes:
 $A_{In} = 114.818$, $A_{Sn} = 118.710$, $A_O = 15.99$.

2. De los datos anteriores se obtiene el peso atómico del In_2O_3 y del SnO_2 (gramos/mol),

$$A_{In_2O_3} = (114,818)(2) + (15,99)(3) = 277,606$$

$$A_{SnO_2} = (118,710) + (15,99)(2) = 147,69$$

3. Igualando el peso (gramos) por mol para cada compuesto se tiene:

$$In_2O_3 = (mol)(277,606 \text{ gramos/mol}) = 6,02 \times 10^{23} (\text{atomos/mol})(mol)$$

$$SnO_2 = (mol)(147,69 \text{ gramos/mol}) = 6,02 \times 10^{23} (\text{atomos/mol})(mol)$$

4. Con la densidad de cada compuesto, se obtiene el volumen V , que ocuparían por mol ($\rho_{In_2O_3} = 7.17 \text{ gr/cm}^3$, $\rho_{SnO_2} = 6.9 \text{ gr/cm}^3$):

$$V_{In_2O_3} = \frac{277,606 \text{ gr}}{7,17 \text{ gr} * \text{cm}^{-3}}$$

$$V_{SnO_2} = \frac{147,69 \text{ gr}}{6,9 \text{ gr} * \text{cm}^{-3}}$$

5. Para una relación atómica 1:1 se obtiene entonces,

$$\frac{V_{In_2O_3}}{V_{SnO_2}} = 1,8$$

6. Con este cálculo se puede obtener la proporción 90 %:10 % at como sigue,

$$\frac{V_{In_2O_3}}{V_{SnO_2}} = \frac{(90)}{(10)}(1,8) \longrightarrow \frac{V_{In_2O_3}}{V_{SnO_2}} = 16,2$$

7. Para ajustar a las condiciones de depósito, se asume que el área de depósito A , para cada material es la misma. Entonces se tiene un volumen dado por $V = A \times l$, donde l es el espesor de cada película. Entonces, con la relación encontrada en (6) se tiene que,

$$\frac{(A)l_{In_2O_3}}{(A)l_{SnO_2}} = (16,2) \longrightarrow \frac{l_{In_2O_3}}{l_{SnO_2}} = 16,2$$

Entonces, por ejemplo, para una película de In_2O_3 de $l = 1000$ nm, el espesor que debe tener la película de SnO_2 será de $l \approx 62$ nm.

5.3. Caracterización

La estructura cristalina de las películas se examinó con un difractómetro de rayos X Rigaku Miniflex II (ánodo de $\text{Cu}\alpha$, radiación de K, $\lambda = 1,54$ Å). Para las mediciones se empleó una geometría estándar θ - 2θ de Bragg- Brentano, con un tamaño de paso de $0,02^\circ$. Los parámetros de red se obtuvieron de los difractogramas usando un análisis de correlación múltiple a través de un ajuste de mínimos cuadrados. El tamaño de los cristales se determinó utilizando la fórmula de Scherrer [54]. La transmitancia óptica de las películas se obtuvo usando un espectrómetro de UV-Visible Beckmann DU 640, con configuración de doble haz, en el rango de longitud de onda de 200 a 1100 nanómetros. De los espectros de transmitancia, se empleó el método de las envolventes para obtener el índice de refracción n , el espesor óptico y coeficiente de absorción [43, 66]. El coeficiente de absorción y la banda prohibida (E_g) se obtuvieron a través de curvas Tauc. La resistividad eléctrica se midió con la prueba de dos puntos. Los detalles de la morfología se examinaron en sección transversal con un FESEM Nanosem 200.

Las mediciones de XPS se realizaron con un sistema Thermo Scientific K Alfa equipado con ánodo monocromatizado Al $K\alpha$ (1486,6 eV). Los espectros se adquirieron en modo de perfil de profundidad cada 30 segundos con un total de 20 erosiones por muestra, utilizando un cañón de iones de argón a 10 mA y 3 KeV. Se erosionó un área de 1 mm x 1 mm, con una velocidad de erosión de $\approx 2,72$ nm/seg. Se empleó un haz de argón para compensar efectos de carga en la muestra. Los espectros en modo normal y modo de alta resolución (HR) se realizaron con una resolución de 1 eV y 0,1 eV, respectivamente, con energías de paso de 200 eV y 50 eV. La apertura del haz de rayos X fue de $400 \mu\text{m}^2$. Las energías de enlace se referenciaron con la posición del pico de C1s a 285,0 eV. Se obtuvieron los espectros de HR para las ventanas del $\text{In}3d_{5/2}$, $\text{Sn}3d_{5/2}$ y O1s. De las gráficas, para cada ventana, se sustrae el fondo lineal y se ajusta con funciones gaussianas para la deconvolución de espectros. La concentración elemental se calculó utilizando los factores de sensibilidad contenidos en el software del sistema de datos Advantage del equipo.

5.4. Resultados y discusión

Las muestras no presentaron cambios significativos a temperatura ambiente, 200°C y 300°C en cuanto a cristalinidad. Además no se detectaron diferencias teniendo en cuenta la atmosfera (los gases inducidos) durante el tratamiento térmico. Por lo tanto, solamente se mostrarán los análisis a 400°C.

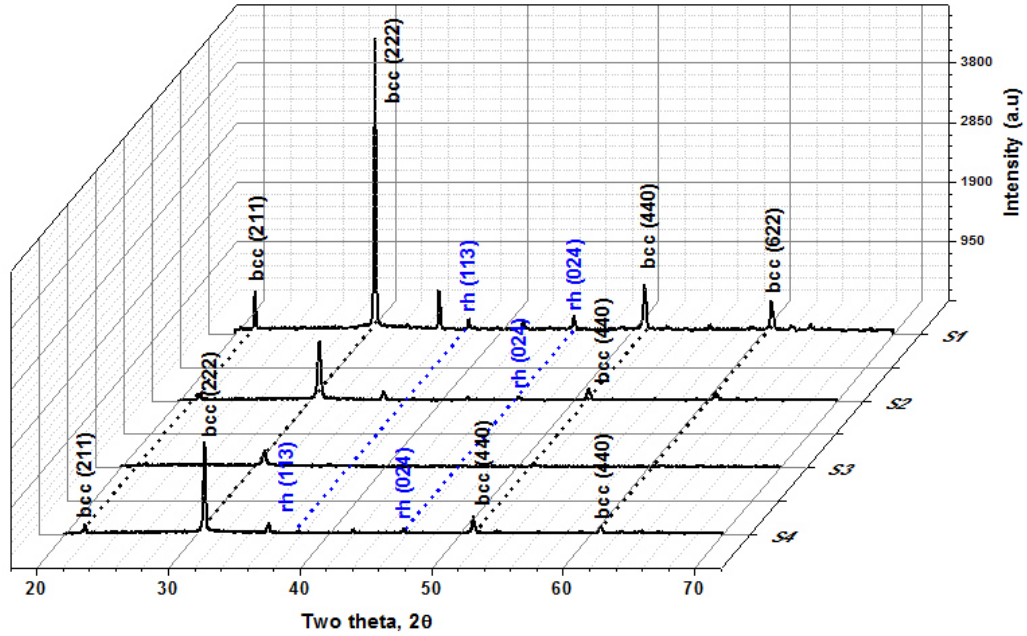
En la figura 5.2 se presentan las mediciones de rayos-X de las películas a 400°C. Todas las muestras presentan una estructura policristalina. La muestra con la mayor calidad cristalina por su mayor intensidad es la S1, debido a su mayor espesor. Para todas las muestras, los patrones de difracción corresponden en indexación a la estructura bcc de In_2O_3 , correspondiente a los planos de red (211), (222), (400), (440) y (622). Los cristales son altamente orientados, con planos paralelos (002) al sustrato, que revelan una orientación preferencial de la película. Además, el tratamiento térmico produce una transformación de fase de cúbica a romboedral (Rh); esto en al menos en una pequeña proporción, como se indica por las bajas intensidades de las reflexiones en los difractogramas. En este caso, las reflexiones la fase Rh al ser indexadas, corresponden a los planos de red (113) y (024). De esta manera, las posiciones de los picos detectados corresponden a los estándares ICDD #71-2195 ($a=10.11 \text{ \AA}$) para la cúbica In_2O_3 e ICDD #73-1809 ($a = 5.490$, $c = 14.520 \text{ \AA}$) para la romboedral tipo Ilmenite In_2O_3 . Estos resultados acerca de la identificación de la fases corresponde con lo reportado por otros autores [1, 43, 66]. Estos resultados también se ajustan con el ITO, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$, 90:10 %wt [55], $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$, 95:5 % wt [68]. No se encuentran reflexiones de los picos en alguna fase de oxidación para Sn, debido a que la concentración de este compuesto estuvo fuera de los límites de detección del equipo. Sin embargo, una superposición de los picos de difracción entre In_2O_3 y SnO_2 no puede ser descartada. Para este propósito, se llevó a cabo un análisis de XPS, para efectos de identificar las fases químicas y los porcentajes de fases del óxido de estaño.

Los parámetros de red y tamaños de granos para el In_2O_3 se enlistan en la tabla 5.1. El tamaño de grano se obtuvo utilizando la línea de difracción (222) de mayor intensidad. Para S1 y S4, el parámetro de red cúbico corresponde al estándar ICDD. Contrario a esto, es lo observado para S2 y S3. Comparando estos resultados con los difractogramas (figura 5.2), se puede observar mayor cristalinidad de las muestras en términos de la intensidad de la reflexión (222) (ver S1, S4), son similares a los estándares. Esta tendencia también se observa con el tamaño de grano. En este caso, el tamaño de grano de S1 y S4 es mayor que para S2 y S3 (ver tabla 5.1). Para la

Cuadro 5.1: Parámetros de red (PR) calculados para el In_2O_3 , extraídos de la mediciones de rayos X.

Muestras	PR cúbico(Å)	PR Rh (Å)		Tamaño de grano (Å)
	a	a	c	
$S1$	10.11	5.52	14.18	80.3
$S2$	10.09	5.50	14.18	45.7
$S3$	10.04	NA	NA	25.7
$S4$	10.11	5.50	14.30	102.9

fase Rh, en todas las muestras (excepto $S3$, donde no es posible extraer los datos) el parámetro de red “a” fue más amplio o extendido y en el caso del parámetro “c”, resultó más comprimido que el reportado en los estándares ICDD.


 Figura 5.2: Patrones de difracción de rayos X para el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ a 400°C

Las mediciones obtenidas de la espectroscopía de UV-Visible para las películas a 400°C , se muestran en la figura 5.3. Las curvas Tauc se incluyen en un recuadro, en la misma figura. Los resultados obtenidos para ancho de banda prohibido y el espesor se enlistan en la tabla 5.2. Las curvas del índice de refracción vs lambda se incluyen en la figura 5.4.

Como puede observarse en la figura 5.3, todas las muestras presentan oscilaciones con un promedio de transmitancia de $\approx 80\%$. Las oscilaciones surgen de los efectos de interferencia entre el sustrato y la película, donde un espesor homogéneo es una condición obligada para que aparezcan las oscilaciones. Estas oscilaciones son

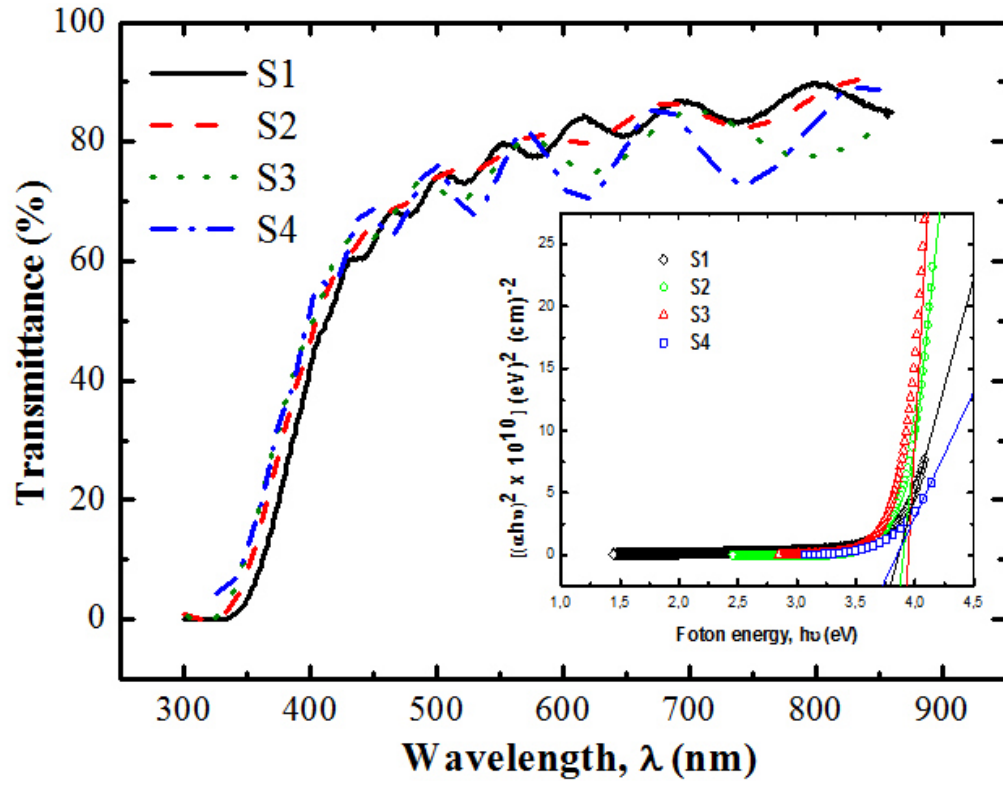


Figura 5.3: Curvas de transmitancia para el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ a 400 C. En el recuadro se incluyen las curvas Tauc.

Cuadro 5.2: Espesor óptico y E_g obtenidas de las mediciones UV-Vis.

Muestras	E_g óptico (eV)	Espesor (nm)
$S1$	3.8	1080
$S2$	3.9	883
$S3$	3.9	663
$S4$	3.8	591

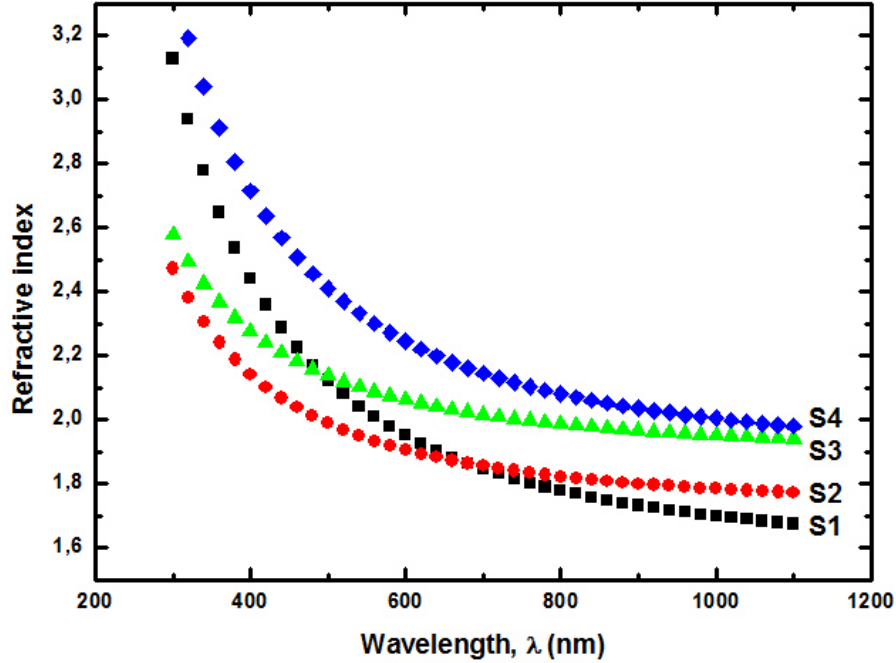


Figura 5.4: Curvas del índice de refracción para el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ a 400°C

indicadores de que se tienen películas homogéneas y de buena calidad. Calculando los valores de ancho prohibido caen en un rango $E_g \approx 3.8\text{-}3.9$ eV. Para el In_2O_3 , los valores de E_g directo son de 3.38 eV [30], 3.57 eV [55], 3.64 eV [68], 3.79 eV [68], 3.6-3.9 eV [26], 3.3 eV (ITO) [18] como han sido reportados en la literatura. Estos valores están en concordancia con los obtenidos en las películas.

Acerca del índice de refracción, su comportamiento se ajusta a la relación de Kramers-Kröning para una dispersión normal [20]. En $\lambda = 550$ nm, los valores para el índice de refracción están en el rango de 1.85-2.35 para las muestras. Los valores reportados en la literatura están en el rango 1.62-1.87 [67], 1.7-1.9 [44], 1.6-2.0 [23, 59]. Nuestros valores son comparables para el In_2O_3 y películas de ITO. Para la muestra S4, el aumento en el índice de refracción está asociado a una mayor dispersión. En este caso, para un bajo espesor, el efecto de la rugosidad superficial y el efecto de las fronteras de grano incrementan el efecto de dispersión, que también va aunada a una reducción en la transmitancia.

Los perfiles de profundidad obtenidos por las mediciones de XPS se muestran en la figura 5.5. En la gráfica cada punto representa un “etching”, etiquetado como “e”: e1 es un espectro sin erosionar (en superficie), e2 es un espectro erosionado 30 seg, etc.

En el rango entre (e4, e20] para todas las muestras, una proporción en porcentaje

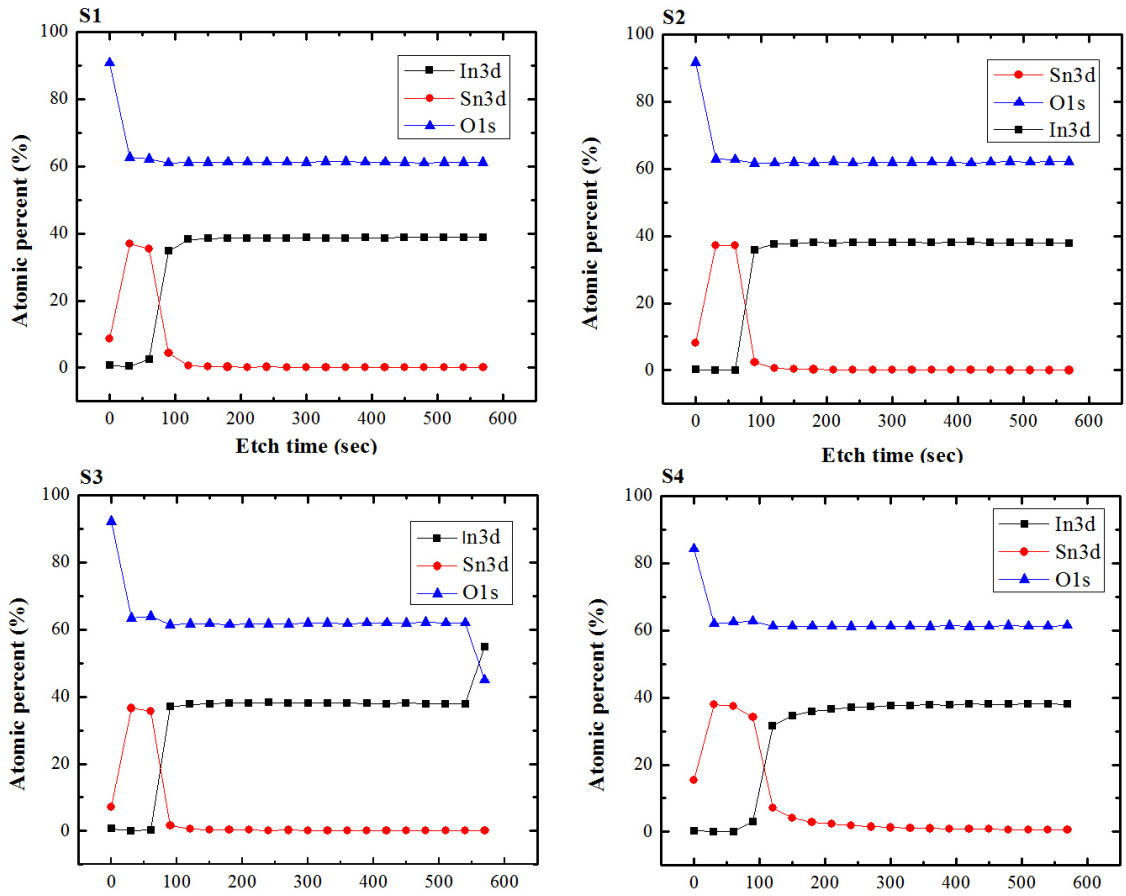


Figura 5.5: Perfiles de profundidad XPS para el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ a 400°C.

de peso atómico entre O:In de cerca del 60 %:40 % fue detectado. Esta proporción se ajusta a la estequiometría del In_2O_3 . De otro lado, en el rango entre [e2, e4] para todas las muestras, una proporción en porcentaje de peso atómico entre O:Sn de alrededor de 60 %:40 % fue detectada. En este caso, realizando un análisis de la proporción O/Sn se tendría que:

$$\frac{O}{Sn} = \frac{30\%}{20\%} = \frac{(10 + 20)\%}{(10 + 10)\%} \quad (5.1)$$

el cual muestra al Sn dos estados, es decir Sn^{2+} y Sn^{4+} , correspondiente a la proporción estequiométrica del SnO y SnO_2 . En todas las muestras, la zona de interfaz se encuentra entre (e2, e4). En esta zona, la señal $\text{Sn}3d_{5/2}$ se reduce en intensidad, mientras que la señal $\text{In}3d_{5/2}$ aumenta. Espectros individuales de HR para $\text{Sn}3d_{5/2}$, $\text{In}3d_{5/2}$ y O1s extraídos de los perfiles de profundidad de S1 se presentan en la figura 5.6. Para Sn, esta señal desaparece después de e4. La energía de enlace (BE) de 486 eV, correspondiente a In, señal se estabiliza después de e3, BE = 444.7 eV. Para O, la señal permanece casi igual en intensidad, pero la BE cambia de 530.6 eV a 530.1 eV, correspondiendo al cambio de estado químico del oxígeno, ligado primero al estaño (O-Sn) y después al indio (O-In), respectivamente.

Relacionado con la identificación de fase, se ha reportado que iones In^{3+} son insensibles al comportamiento químico, por ejemplo de vacancias de oxígeno y concentración de Sn [40]. También, a nivel de densidad de estados, la estructura electrónica del In_2O_3 , tanto rombohedral como cúbica, no muestran diferencias en energía de enlace con la hibridación de los orbitales O2s y In4d [37]. Esto es, con XPS no es posible distinguir las fases. Por otra parte, SnO_2 es más estable termodinámicamente que el SnO. Por lo tanto, Sn^{4+} es el estado más predominante [40]. En un espectro XPS, la BE del Sn^{4+} es ligeramente más alta que Sn^{2+} . Considerando la diferencia energía ΔE , algunos valores reportados en la literatura son: $\Delta E = 1.2$ eV [12], $\Delta E = 0.7$ eV [13], $\Delta E = 0.25$ eV [48].

Utilizando la señal $\text{Sn}3d_{5/2}$, se llevó a cabo un proceso de deconvolución, para efectos de obtener el porcentaje de Sn^{4+} y Sn^{2+} contenido en cada muestra. La gráfica que incluye los datos experimentales con las deconvoluciones se presenta en la figura 5.7, para S1. Un procedimiento similar se realizó para las otras muestras en la región [e2, e4]. Los resultados de estos cálculos se enlistan en la tabla 5.3. Para todas las muestras, la proporción de $\text{Sn}^{4+}:\text{Sn}^{2+}$ es $\approx 70\%:30\%$. Los datos que se alejan de esta tendencia corresponden a e4 para S1, donde la proporción fue 85 %:15 %. En este caso, se puede establecer una zona de “transición” en la interfaz. Además, el

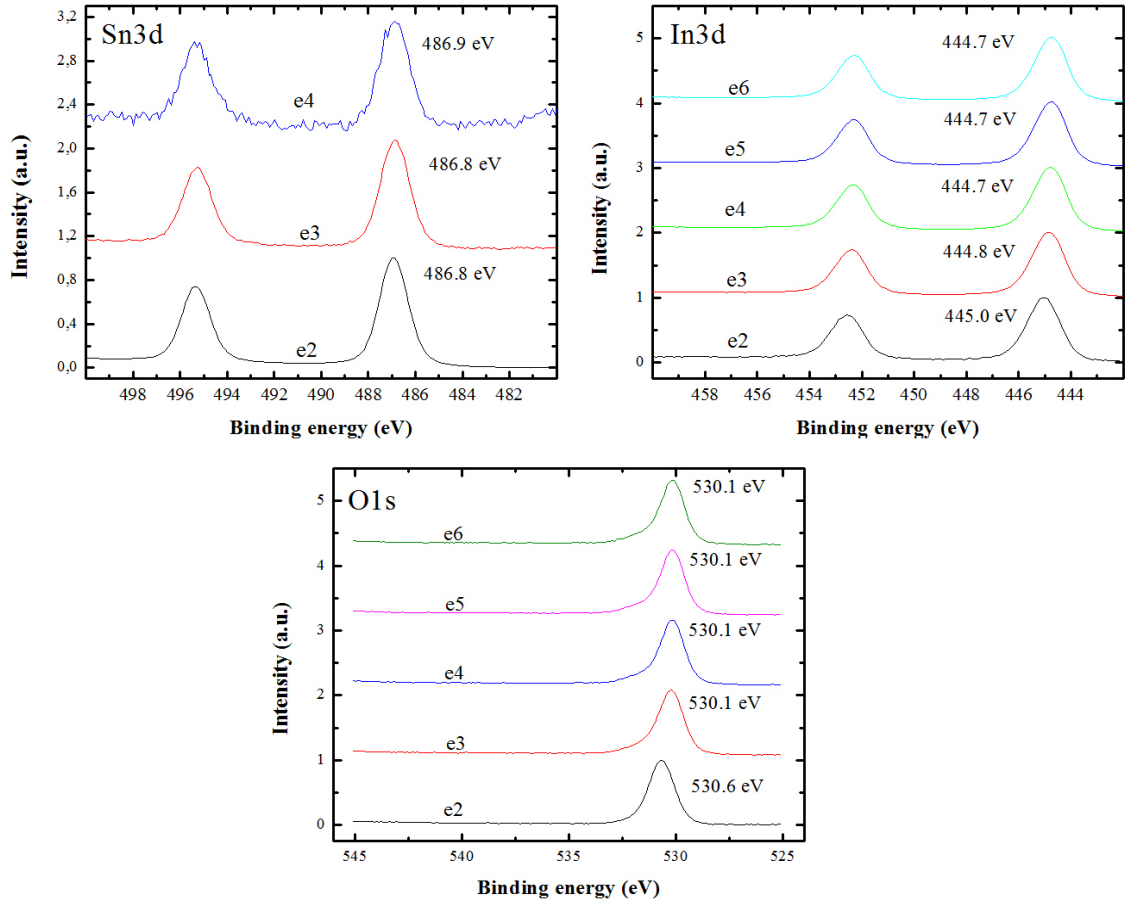
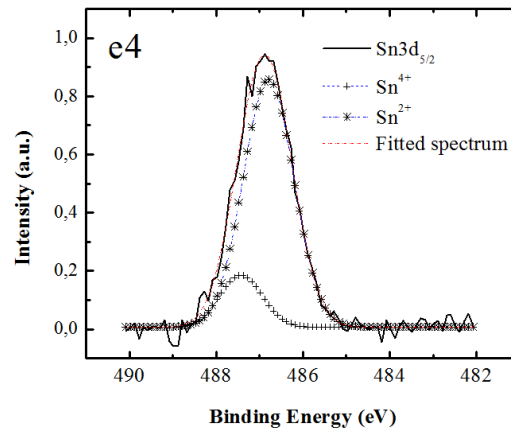


Figura 5.6: Espectros HR XPS correspondientes a S1, para ventanas de Sn3d, In3d y O1s a diferentes “etchings”.

Cuadro 5.3: Porcentaje de Sn^{2+} y Sn^{4+} obtenida por deconvolución de la señal $\text{Sn}3d_{5/2}$.

Muestrs	e2		e3		e4	
	Sn^{2+}	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Sn^{4+}
<i>S1</i>	27 %	73 %	24 %	76 %	85 %	15 %
<i>S2</i>	24 %	76 %	22 %	78 %	17 %	83 %
<i>S3</i>	30 %	70 %	28 %	72 %	23 %	77 %
<i>S4</i>	25 %	75 %	25 %	75 %	27 %	73 %

perfil de profundidad de S1 muestra similitudes con S4. Aunque pequeñas diferencias surgen en los perfiles de profundidad, la interfaz de todas las muestras presentan la interfaz del tipo (1), mencionada en la introducción, esto es, no hay compuestos terciarios detectados en la zona de interfaz. Además, no hay especímenes metálicos In o Sn detectados, por lo tanto, se descarta una interdifusión de especies metálicas en el sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$.


 Figura 5.7: Espectro $\text{Sn}3d_{5/2}$ correspondiente a S1 en e4 (90 segundos de erosionado), donde se deconvolucionan las componentes de los estados químicos Sn^{2+} y Sn^{4+}

Una micrografía de FESEM en sección transversal para S3, se incluye en la figura 5.8. De esta imagen es posible identificar las capas individuales de In_2O_3 y SnO_2 y la zona de interface. Las películas muestran un espesor homogéneo y una interfaz bien definida. Los datos visuales son avalados con los perfiles de profundidad XPS.

Las medidas de conductividad se muestran en la tabla 5.4. Las mediciones incluyen los datos recolectados después de un tratamiento térmico a 30°C y 400°C . Una mejora en la conductividad fue detectada en todas las muestras de 300°C a 400°C , donde S1 y S4 mostraron mejores resultados cuando fueron comparados con S2 y S3.

Cuadro 5.4: Conductividad eléctrica de las muestras a 300°C y 400°C.

Muestras	Conductividad $(\Omega\text{-cm})^{-1}$	
	300°C	400°C
S1	0.0417	255.29
S2	0.2176	9.27
S3	0.0011	9.94
S4	0.0347	33.15

Este incremento en la conductividad con el incremento en la temperatura puede ser atribuido a la mejora en la cristalinidad de las películas y al consecuente incremento de la movilidad y densidad de carga. Es conocido que los mecanismos de conducción en una película policristalina es influenciada por las fronteras de grano. Cuando los defectos estructurales generados por las vacancias de oxígeno decrecen y el orden cristalográfico se incrementa, la conductividad del sistema de películas (bicapa) mejorará [17, 60]. El espesor es también un parámetro importante cuando se considera la calidad cristalina. A 400°C, un mayor espesor de la muestra S1 ayuda a evitar en mayor medida la degradación cristalina detectada principalmente en S2 y S3. Para S4, aunque este espesor es bajo, en apariencia la adición extra de oxígeno en el tratamiento a 300°C, contribuyó a completar el crecimiento cristalino en fases más estables en la interfaz, el cual evitó la degradación térmica a 400°C.

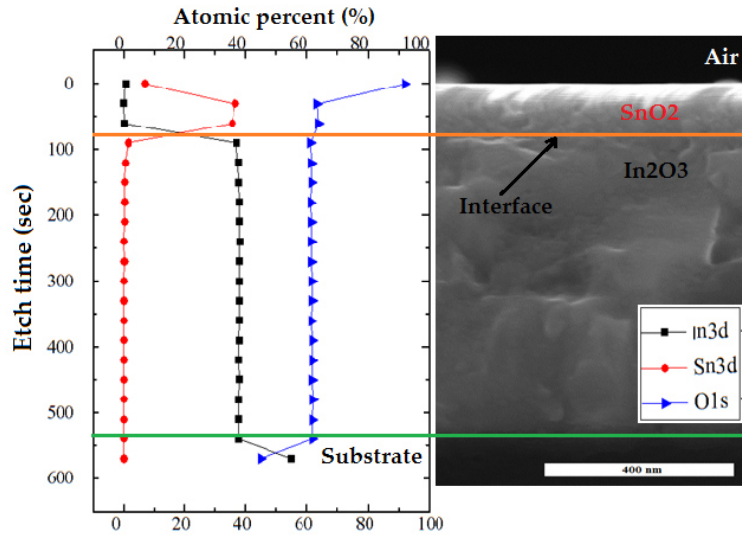


Figura 5.8: Imagen FESEM de S3 con un perfil de XPS.

5.5. Conclusiones

Se creció un sistema de películas $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{SnO}_2$ sobre un sustrato de vidrio por la técnica de erosión iónica DC.

Las películas se caracterizaron utilizando XRD, UV-Vis, XPS, FESEM y conductividad. De los patrones de difracción, se identificaron dos fases: la cúbica y algunas trazas de la fase romboedral. La conductividad eléctrica de las muestras mejoró de 300°C a 400°C. El mejor valor obtenido fue $255.29 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ para una muestra de 1080 nm de espesor. Por medio de XPS se identificaron dos fases: SnO y SnO_2 , en una proporción de $\approx 30\%$ y $\approx 70\%$ respectivamente. No se detectaron compuestos terciarios o especies metálicas In/Sn en la interfaz de $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{SnO}_2$.

Capítulo 6

Conclusiones y trabajo futuro

En este trabajo de tesis se fabricaron películas delgadas de In_2O_3 , SnO_2 y una bicapa $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ sobre sustratos de vidrio, utilizando la técnica de erosión iónica reactiva DC. Se analizó el efecto de la variación del voltaje DC aplicado durante el crecimiento de dos muestras de óxido de indio (M1 y M2) y posteriormente el efecto de la temperatura en las propiedades cristalinas y optoelectrónicas. La aplicación de un régimen de temperatura a 300°C , dio lugar a la formación de una nueva fase cristalina (Rh), adicional a la fase cúbica. La temperatura contribuye también a mejorar la calidad cristalina de la película.

Se concluye que las propiedades ópticas de las películas de In_2O_3 son modulables con la temperatura y con una calidad comparable a la requerida en dispositivos optoelectrónicos.

La bicapa $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ presentó estabilidad química en la interfaz sin la presencia de compuestos terciarios o especies metálicas. El diseño de esta bicapa permitirá desarrollar nuevos experimentos que permitirán hacer una contribución en el área de heteroestructuras semiconductoras.

Se desarrollaron e implementaron de manera sistemática los modelos necesarios para caracterizar los parámetros ópticos y de dispersión de las películas, mismos que se utilizarán para posteriores investigaciones que involucren tanto In_2O_3 como otros TCO's. Se sentaron las bases para desarrollar una línea de investigación experimental y teórica en el área de materiales funcionales.

Trabajo futuro

Se continuará trabajando en el crecimiento de películas de In_2O_3 utilizando la técnica de erosión iónica asistida por RF.

Se evaluará al óxido de indio como un material alternativo para aplicaciones en dispositivos que trabajen en el área de THz, utilizando los modelos desarrollados en el transcurso de este trabajo, así como realizar caracterización experimental (espectroscopia IR y Raman) para corroborar la validez de los parámetros obtenidos del modelo, sobretodo el más importante de ellos: la frecuencia del plasma, tanto del bulto como de la superficie.

Se evaluarán los efectos de agregar impurezas (nanopartículas metálicas) en la interfaz de una bicapa $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$, además de los efectos que produce la temperatura en las propiedades ópticas y electrónicas a nivel de interfaz.

Apéndice A

Método de mínimos cuadrados

Dado un conjunto de pares ordenados (x, y) , se pretende encontrar los mejores estimados a_0 y a_1 de la función:

$$y = a_0 + a_1x \quad (\text{A.1})$$

que se ajusten a los datos originales.

Sean \hat{a}_0 y \hat{a}_1 estimados de los parámetros a_0 y a_1 . Al sustituirlos en (A.1) tendremos:

$$y^* = \hat{a}_0 + \hat{a}_1x \quad (\text{A.2})$$

en donde $(y - y^*) \neq 0$.

Para encontrar los mejores estimados de los parámetros existen varios criterios, dos de los cuales son:

1. Encontrar aquellos parámetros que aseguren que la sumatoria de los residuos sea un mínimo.

$$\sum (y - y^*) \longrightarrow \text{minimo}$$

2. Encontrar aquellos parámetros que aseguren que la sumatoria del cuadrado de los residuos sea un mínimo (mínimos cuadrados)

$$\sum (y - y^*)^2 \longrightarrow \text{minimo}$$

Para minimizar la función objetivo, bastará con obtener la primera derivada de dicha función con respecto a cada uno de los parámetros desconocidos e igualarla a cero.

Por comodidad, de aquí en adelante suprimiremos el sombrero en \hat{a}_0 y \hat{a}_1

$$f(x) = \sum (y - y^*)^2 = \sum^N (y_i - (a_0 + a_1 x_i))^2 \quad (\text{A.3})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x)}{\partial a_1} &= -2 \sum^N (y_i - (a_0 + a_1 x_i)) = 0 \\ \sum^N (y_i - (a_0 + a_1 x_i)) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x)}{\partial a_2} &= -2 \sum^N x_i (y_i - (a_0 + a_1 x_i)) = 0 \\ \sum^N x_i (y_i - (a_0 + a_1 x_i)) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Ahora tenemos dos ecuaciones (A.4) y (A.5) y dos incógnitas (a_1 y a_2). De la ecuación (A.4)

$$\begin{aligned} \sum^N y_i &= \sum^N (a_0 + a_1 x_i) = \sum^N a_1 + \sum^N (a_2 x_i) = N a_1 + a_2 \sum^N x_i \\ a_1 &= \frac{\sum^N y_i - a_2 \sum^N x_i}{N} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

De la ecuación (A.5)

$$\sum^N x_i y_i = \left(\sum^N x_i (a_1 + a_2 x_i) \right) = a_1 \sum^N x_i + a_2 \sum^N x_i^2$$

Sustituyendo el valor de a_1 (A.6) en la ecuación anterior

$$\begin{aligned} \sum^N x_i y_i &= \left(\frac{\sum^N y_i - a_2 \sum^N x_i}{N} \right) \sum^N x_i + a_2 \sum^N x_i^2 \\ \sum^N x_i y_i &= \frac{\sum^N x_i \sum^N y_i}{N} - \frac{a_2 \left(\sum^N x_i \right)^2}{N} + a_2 \sum^N x_i^2 \\ \sum^N x_i y_i - \frac{\sum^N x_i \sum^N y_i}{N} &= a_2 \left(\sum^N x_i^2 - \frac{\left(\sum^N x_i \right)^2}{N} \right) \end{aligned}$$

$$a_2 = \frac{\left(\sum^N x_i y_i - \frac{\sum^N x_i \sum^N y_i}{N} \right)}{\left(\sum^N x_i^2 - \frac{(\sum^N x_i)^2}{N} \right)}$$

Bibliografía

- [1] Ágoston, C. Korber, A. Klein, M. J. Puska, R. M. Nieminen, y K. Albe. Limits for n-type doping in In_2O_3 and SnO_2 : A theoretical approach by first-principles calculations using hybrid-functional methodology. *Journal of Applied Physics*, 108:053511, 2010.
- [2] M.F. Al-Kuhaili, S.M.A. Durrani, I.A. Bakhtiari, y M.Saleem. Optical constants of vacuum annealed radio frequency (rf) magnetron sputtered zinc oxide thin films. *Optics Communications*, 285:4405–4412, 2012.
- [3] Ashcroft y Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing. Orlando, FL USA, 1976.
- [4] J. B. Baxter y C. A. Schmuttenmaer. Conductivity of ZnO nanowires, nanoparticles, and thin films using time-resolved terahertz spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 110(50):25229–25239, 2006.
- [5] J R Bellingham, W. A. Phillips, y C J Adkins. Electrical and optical properties of amorphous indium oxide. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2:6207–6221, 1990.
- [6] S. Berg y T. Nyberg. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*, 476:215–230, 2005.
- [7] Sambhaji S. Bhande, Gauri A. Taur, Arif V. Shaikh, Oh-Shim Joo, Myung-Mo Sung, Rajaram S. Mane, Anil V. Ghule, y Sung-Hwan Han. Structural analysis and dye-sensitized solar cell application of electrodeposited tin oxide nanoparticles. *Materials Letters*, 79:29–31, 2012.
- [8] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, y A.K. Pal. Determination of effective mass of electrons in ternary compound semiconductors. *Vacuum*, 46-1:1–3, 1995.
- [9] C. R. Brundle. *Encyclopedia of materials characterization. Surfaces, Interfaces*,

- Thin films*. BUTTERWORTH-HEINEMANN, Stoneham, MA (USA). ISBN 0-7506-9168-9., 1992.
- [10] G. Burns. *Solid State Physics*. Academic Press Inc. Orlando. ISBN 0-12-146071-1, 1985.
- [11] D. Cheng, M. Zhang, J. Chen, Ch. Yang, X. Zeng, y D. Cao. Computer screening of dopants for the development of new SnO_2 based transparent conducting oxides. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:2037–2043, 2014.
- [12] Hyun Cho y Young-Hoon Yun. Characterization of indium tin oxide (ITO) thin films prepared by sol-gel spin coating process. *Ceramics International*, 37:615–619, 2011.
- [13] Woon-Seop Choi. The fabrication of tin oxide films by atomic layer deposition using tetrakis (ethylmethylamino) tin precursor. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 10-6:200–289, 2009.
- [14] MIT Conference. “3 oxide interface: a chance for new electronics”: <http://techtv.mit.edu/collections/mitphysics:1883/videos/12979-3-oxide-interface-a-chance-for-new-electronics->. En *The 10th Annual Pappalardo Fellowships in Physics Symposium*. May 20/2011.
- [15] M. de Podesta. *Understanding the properties of matter*. Taylor & Francis. Washington. ISBN 1-56032-614-X, 1996.
- [16] H. Demiryont. Making thin films more transparent, more conductive. En *Proceedings of SPIE*, 6225 622519–622519–9. 2006.
- [17] S. D Elia, N. Scaramuzza, F. Ciuchi, C. Versace, G. Strangi, y R. Bartolino. Ellipsometry investigation of the effects of annealing temperature on the optical properties of indium tin oxide thin films by drude-lorentz model. *Applied Surface Science*, 255:7203–7211, 2009.
- [18] Zhao Erjing, Zhang Weijia, Lin Jun, Yang Dongjie, Havugimana Jean Jacques, y Zhang Jing. A study on the electrical properties of fluorine doped direct-patternable SnO_2 thin films preparation of ITO thin films applied in nanocrystalline silicon solar cells. *Vacuum*, 86:290–294, 2011.
- [19] Powder Diffraction File. *JCPDS International Centre for Diffraction Data*. ICDD, Newtown Square, PA, (www.icdd.com), 1998.

- [20] Mark Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford Univ Press. 2nd ed. New York. ISBN 978-0-19-957337-0, 2011.
- [21] R.N. Gayen, K. Sarkar, S. Hussain, R. Bhar, y A.K. Pal. Zno films prepared by modified sol-gel technique. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 49:470–477, 2011.
- [22] David S. Ginley y Clark Bright. Transparent conducting oxides. En *MRS Bulletin*, 25, pp 15-18. doi:10.1557 /mrs2000.256. 2000.
- [23] M. Girtan. Investigations on the optical constants of indium oxide thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Mater. Sci. Eng. B*, 118:175–178, 2005.
- [24] Robert Green. *Hall Effect Measurements in Materials Characterization*, Keithley Instruments. Keithley Instruments. White Papers, 2000.
- [25] M. Guglielmi, E. Menegazzo, S. Materiali, M. Paolizzi, I. G. Spa, G. Gasparro, D. Ganz, J. P. Utz, M. A. Aegerter, I. Stadtwald, C. Pascual, A. D. U. R. An, H. X. Willems, M. V. A. N. Bommel, L. B. Uttgenbach, L. Costa, y G. Design. Sol-gel deposited sb-doped tin oxide films. *J. Sol-Gel. Scie and Tech*, 13:679–683, 1998.
- [26] R.K. Gupta, K. Ghosh, y P.K. Kahol. Thickness dependence of optoelectrical properties of tungsten-doped indium oxide films. *Applied Surface Science*, 255:8926–8930, 2009.
- [27] J. F. O Hanlon. *A users guide to vacuum technology*. Wiley & Sons Inc. 3era edición. New Yersey. ISBN 0-471-27052-0, 2003.
- [28] H. L. Hartnagel, A. K. J. Dawar, y C. Jagadish. *Semiconducting Transparent Thin Films*. Institute of Physics, Bristol, 1995.
- [29] K. Higashitani, C. E. McNamee, y M. Nakayama. Formation of large-scale flexible transparent conductive films using evaporative migration characteristics of au nanoparticles. *Langmuir*, 27-6:2080–2083, 2011.
- [30] I. Hotovy, J. Pezoldt, M. Kadlecikova, T. Kups, L. Spiess, J. Breza, E. Sakalauskas, R. Goldhahn, y V. Rehacek. Structural characterization of sputtered indium oxide films deposited at room temperature. *Thin Solid Films*, 518:4508–4511, 2010.

- [31] Sun Jin. *Highly conductive and transparent cadmium oxide thin film grown by MOCVD: Epitaxial grown and doping effects*. Tesis Doctoral, Northwestern University, 2006.
- [32] H. Joshi B. N. and Yoon y S. S Yoon. Structural , optical and electrical properties of tin oxide thin films by electrostatic spray deposition. *J. Electrostat*, 71:48–52, 2013.
- [33] J. Workman Jr. *Ultraviolet, visible and near infrared spectrometry*. En: J. Workman Jr y A.W. Springsteen (editores), “Applied Spectroscopy: a Compact Reference for Practitioners”, Academic Press. ISBN 0127640703, 1998.
- [34] S. Kadlec, J. Musil, y H. Vyskocil. Hysteresis effect in reactive sputtering: a problem of system stability. *Journal of Physics: Applied Physics*, 19:187–190, 1986.
- [35] S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, P. Vajeeston, A. Ulyashin, T. G. Finstad, y H. Fjellvåg. Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes. *Physical Review B*, 76:075129–1–13, 2007.
- [36] H. Kim y H.-H. Park. A study on the electrical properties of fluorine doped direct-patternable SnO_2 thin films. *Ceramics International*, 38:S609–S612, 2012.
- [37] P.D.C. King, T.D. Veal, F. Fuchs, Ch. Y. wang, D.J. Payne, A. Bourlange, H. Zhang, G.R. Bell, V. Cimalla, O. Ambacher, R.G. Egdell, F. Bechstedt, y C.F. McConville. Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 . *Physical Review B*, 79:205211–1, 10, 2009.
- [38] P. Koscielniak, J. Mazur, J. Henek, M. Kwoka, L. Pawela, y J. Szuber. Xps and afm studies of surface chemistry and morphology of In_2O_3 ultrathin films deposited by rheotaxial growth and vacuum oxidation. *Thin Solid Films*, 520:927–931, 2011.
- [39] H. Li, T. Arita, S. Takami, y T. Adschiri. Rapid synthesis of tin-doped indium oxide microcrystals in supercritical water using hydrazine as reducing agent. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 57-4:117–126, 2011.
- [40] Ch.H. Liang, S.Ch. Chen, X. Qi, Ch.S. Chen, y Ch.Ch. Yang. Influence of film thickness on the texture, morphology and electro-optical properties of indium tin oxide films. *Thin Solid Films*, 519:345–350, 2010.

-
- [41] H. Luth. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Springer Verlag. Tercera edición. New York, 1995.
- [42] Hans Luth. *Surfaces and Interfaces of Solid Materials*. Michigan, Springer, 1995.
- [43] J. C. Manifacier, J. Gasiot, y J. Fillard. A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film. *J. Phys. E: Sci. Inst*, 9, 1976.
- [44] P.K. Manoj, K.G. Gopchandaran, P. Koshy, V.K. Vaidyan, y B. Joseph. Growth and characterization of indium oxide thin films prepared by spray pyrolysis. *Optical Materials*, 28:1405–1411, 2006.
- [45] H. A. McMaster. Conductive coating for glass and method of application. 1947.
- [46] Tadatsugu Minami. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol*, 20:s35–s44, 2005.
- [47] G. C. Morris y A. E. McElnea. Fluorine doped tin oxide films from spray pyrolysis of stannous fluoride solutions. *Applied Surface Science*, 92:167–170, 1996.
- [48] J.F. Moulder, W.F. Sticke, P.E. Sobol, y K.D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Segunda edición. Physical Electronics Division. Eden Prairie, 1994.
- [49] J. Musil, P. Baroch, J. Vlcek, K.H. Nam, y J.G. Han. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends. *Thin Solid Films*, 475:208–218, 2005.
- [50] Tsuda N, Nasu, K Fujimori, y Siratori K. *Electronic Conduction in Oxides*. Springer. Tokyo, 2000.
- [51] T. Nagata. Electro-optic effect in zno:mn thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 371:157–159, 2004.
- [52] M. Ohring. *The materials science of thin films*. Academic Press Inc, San Diego. ISBN 0-12-524990-X, 1992.
- [53] D. S. Pasquarelli, R. M. and Ginley y R O Hayre. Solution processing of transparent conductors: from flask to film. *Chem. Soc. Rev*, 40:5406–41, 2011.

- [54] A. L. Patterson. The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Physical Review B*, 56:978–982, 1939.
- [55] N. Pentyala, R. K. Guduru, E. M. Shnerpunas, y P. S. Mohanty. Synthesis of ultrafine single crystals and nanostructured coatings of indium oxide from solid precursor. *Applied Surface Science*, 257:6850–6857, 2011.
- [56] Nagaswetha Pentyala, Ramesh K. Guduru, Elizabeth M. Shnerpunas, y Pravansu S. Mohanty. Synthesis of ultrafine single crystals and nanostructured coatings of indium oxide from solution precursor. *Applied Surface Science*, 257:6850–6857, 2011.
- [57] Natalie Preissler y Oliver Bierwagen. Electrical transport, electrothermal transport, and effective electron mass in single-crystalline In_2O_3 films. *Physical Review B*, 88:1–9, 2013.
- [58] A. Putnis. *Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge University Press. Cambridge. ISBN 0-521-42947-1, 1992.
- [59] A.M.E. Raj, K.C. Lalithambika, V.S. Vidhya, G. Rajagopal, A. Thayumanavan, M. Jayachandran, y C. Sanjeeviraja. Growth mechanism and optoelectronic properties of nanocrystalline In_2O_3 films prepared by chemical spray pyrolysis of metal-organic precursor. *Physica B*, 403:544–554, 2008.
- [60] A.P. Rambu, D. Sirbu, M. Dobromir, y G.G. Rusu. Electronic transport and optical properties of indium oxide thin films prepared by thermal oxidation. *Solid State Sciences*, 14:1543–1549, 2012.
- [61] B. Ratner y D. Costner. *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*. J.C. Vickerman. Primera edición. “Surface analysis: the principal techniques”. John Wiley and Sons. Chichester, 1997.
- [62] A. Sivasankar Reddy, N.M. Figueiredo, y A. Cavaleiro. Nanocrystalline SnO_2 and Au:SnO_2 thin films prepared by direct current magnetron reactive sputtering. *Vacuum*, 86:1323–1327, 2012.
- [63] V. Senthilkumar, P. Vickraman, M. Jayachandran, y C. Sanjeeviraja. Structural and optical properties of indium tin oxide (ITO) thin films with different conditions prepared by electron beam evaporation. *Vacuum*, 84:864–869, 2010.

- [64] N. V. Smith. Classical generalization of the drude formula for the optical conductivity. *Phys. Rev. B*, 64(15):155106, 2001.
- [65] Andreas Stadler. Transparent conducting oxides: An up-to-date overview. *Materials*, 27-6:661–683, 2012.
- [66] Swanepoel. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J.Phys.E: Sci. Inst*, 16, 1986.
- [67] Annett Thogersen, Margrethe Rein, Edouard Monakhov, Jeyanthinath Mayandi, y Spyros Diplas. Elemental distribution and oxygen deficiency of magnetron sputtered indium tin oxide films. *Journal of Applied Physics*, 109:1–9, 2011.
- [68] N. Tripathi, S. Rath, V. Ganesan, y R.J. Choudary. Growth dynamics of pulsed laser deposited indium oxide thin films: a substrate dependent study. *Applied Surface Science*, 257:7091–7095, 2011.
- [69] A. Walsh y D.O. Scanlon. Polymorphism of indium oxide: Material physics of orthorhombic In_2O_3 . *Physical Review B*, 88:161201–1–4, 2013.
- [70] Aron Walsh, C. Richard A. Catlow, Alexey A. Sokol, y Scott M. Woodley. Properties, intrinsic defects, and phase stability of indium sesquioxide. *Chem. Mater*, 21:4962–4969, 2009.
- [71] J.F. Watts. *X-ray photoelectron spectroscopy*. En: J.M. Walls y R. Primera edición. “Surface Science Techniques”. Elsevier Science. Oxford, 1994.
- [72] S.H. Wemple y M. DiDomenico Jr. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials. *Physical Review B*, 3-4:1338–1351, 1971.
- [73] Chan-Shan Yang, Chia-Hua Chang, Mao-Hsiang Lin, Peichen Yu, Osamu Wada, y Ci-Liang Pan. Thz conductivities of indium-tin-oxide nanowhiskers as a graded-refractive-index structure. *Optics Express*, 20:A441–A451, 2012.
- [74] Chan-Shan Yang, Chia-Ming Chang, Po-Han Chen, Peichen Yu, Osamu Wada, y Ci-Liang Pan. Broadband terahertz conductivity and optical transmission of indium-tin-oxide (ito) nanomaterials. *Optics Express*, 21:16670–166682, 2013.
- [75] Y. Yang, X.W. Sun, B.J. Chen, C.X. Xu, T.P. Chen, C.Q. Sun, B.K. Tay, y Z. Sun. Refractive indices of textured indium tin oxide and zinc oxide thin films. *Thin Solid Films*, 510:95–101, 2006.

-
- [76] J. Zhao, X. J. Zhao, J. M. Ni, y H. Z. Tao. Structural, electrical and optical properties of p-type transparent conducting $\text{SnO}_2:\text{Al}$ film derived from thermal diffusion of $\text{Al}/\text{SnO}_2/\text{Al}$ multilayer thin films. *Acta Materialia*, 58-19:6243–6248, 2010.
- [77] P. Zubko, S. Gariglio, M. Gabay, P. Ghosez, y J. Triscone. Interface physics in complex oxide heterostructures. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2:141–165, 2011.

Índice alfabético

- absorbancia, 49
- adherencia, 20
- AFM, 38, 69
 - modo
 - contacto, 38
 - contacto intermitente, 38
 - no contacto, 38
- aislante, 17
- amortiguamiento, 54
- ancho prohibido, 19, 22
- ángulo
 - Bragg, 36
- ánodos
 - transparentes, 19
- aplicaciones, *véase también* películas, 16
 - UV, 22
- arquitectura, 17
- band gap, *véase* ancho prohibido, 48, 64, 81
- banda
 - conducción, 64
 - valencia, 64
- bixbita, 21
- bomba
 - mecánica, 33
 - turbo molecular, 33
- borde
 - absorción, 64, 67
- cadmio, 19
- calefactor, 33
- cámara
 - Pirex, 33
- camino libre medio, 29
- campo
 - eléctrico, 27, 41
 - electrico
 - Hall, 43
 - magnético, 27, 42
- cantilever, 38
 - nitruro de silicio, 38
 - silicio, 38
- caracterización, 17
- carga
 - transportada, 32
- cathode
 - glow, 31
- celdas
 - solares, 18, 22
- cicloides, 27
- ciencia
 - superficies, 17
 - vacío, 17
- circuitos
 - CMOS, 18
- cloruro
 - estañoso, 19
- coeficiente
 - absorción, 48, 52
 - extinción, 47, 49, 64, 68

- Hall, 43
- componentes
 - ópticos, 16
- concentración
 - carga, 22, 42, 67
 - electrónica, 19, 22
 - especies, 32
 - portadores, 64
- conductividad, 22, 54, 85
 - eléctrica, 18
 - plasma, 26
 - THz, 56
- constante
 - Boltzmann, 29
 - dieléctrica, 54
 - alta frecuencia, 54
 - altas frecuencias, 55
 - estática, 55
 - dieléctrica, 54
 - alta frecuencia, 54
 - proporcionalidad, 41
 - red, 55
- corindón, 21
- corriente
 - eléctrica, 42
- crecimiento
 - cristalino, 29
- curvas
 - Tauc, 53, 67
- deconvolución, 83
- densidad
 - carga, 86
 - corriente, 31, 41
 - electrones, 20, 27
 - gas, 30
 - iones, 28
 - moléculas, 30
 - partículas, 29, 30
 - portadores, 55
- descarga
 - Townsend, 31
- diámetro
 - molecular, 30
- difracción
 - rayos X, 78
- difracción
 - rayos X, 35
- dipolo, 21
- dispersión
 - Kramers-Kröning, 64
- dispesión
 - índice
 - refracción, 55
- dispositivos
 - almacenamientos
 - energía, 22
 - de control, 19
 - de respuesta, 19
 - electrónicos, 17
 - fotocatalíticos, 22
 - optoelectrónicos, 18, 21–23
- distribución
 - Maxwell-Boltzmann, 29
- donadores
 - electrones, 19
- dopaje, 19, 74
- ecuación
 - Bragg, 61
 - Cauchy, 52
 - Drude-Lorentz, 54
 - flujo, 30
- efecto

- Burstein-Moss, 64
- fotoeléctrico, 43
- Hall, 42, 67
- histéresis, 32
- electrodos, 26
 - transparentes, 19
- electrones
 - retro dispersados, 39
 - secundarios, 26, 31, 39
- elipsometría, 47
- energía
 - cinética, 30
 - dispersión, 55
 - enlace, 83
 - enlace del orbital, 44
 - excitación promedio, 55
 - fotón incidente, 44
- equipo
 - erosion iónica, 34
- erosión
 - ionica, 25, 27, 58
 - DC, 25
 - RF, 25
- ESCA, 44
- espectro
 - visible, 18, 50
 - XPS, 44
- espectroscopía
 - UV-vis, 46, 47, 79
- espesor, 17
 - óptico, 48
- estaño, 19
- estabilidad
 - química, 22
 - térmica, 22
- estandar
 - JCPDS, 38
- estequiometría, 18, 29, 32
- estructura
 - atómica, 73
 - bandas, 55
 - cristalina, 21, 22, 35
 - electrónica, 21
 - policristalina, 78
- evaporación térmica, 25
- excitaciones
 - electrónicas, 54
- física
 - computacional, 17
- fórmula
 - Debye-Scherrer, 37
- fabricación, 17
- factor
 - sensibilidad, 45
- fase
 - cúbica, 21
 - cúbida, 78, 83
 - romboédrica, 21, 78, 83
 - tetragonal, 22
- flujo
 - carga, 41
 - partículas, 30
- fotones
 - monoenergéticos, 43
- frecuencia
 - central, 54
 - colisión, 55
 - plasma, 54, 55, 67
- fuelle
 - DC, 33
 - RF, 33
- fuerza

- Lorentz, 43
- oscilador Lorentz, 54
- función
 - trabajo, 44
- geometría
 - Bragg-Brentano, 38
- heteroestructura, 17
- hibridación, 83
- hipótesis, 20
- HOMO, 21
- índice
 - refracción, 47, 49, 64, 68, 81
 - complejo, 49
- índices
 - Miller, 36
- indio, 19
- interfaz, 73
- iones, 21
- ITO, 20, 65
- ley
 - Ohm, 40
- longitud
 - onda, 36
- LUMO, 21
- método
 - envolvente, 48
 - envolventes, 48
- magnetron, 27
- magnetron, 33
- masa
 - efectiva, 55
 - electrón, 55
 - libre electrón, 55
- materiales, 20
- semiconductores, 19
- medición
 - resistividad, 40
- medidor
 - cátodo frio, 33
 - Pirani, 33
- medio
 - óptico, 48
- metamaterial, 24
- MIGS, 74
- modelo
 - Drude-Lorentz, 72
 - Drude-Smith, 56
 - oscilador
 - Drude-Lorentz, 48
- modelol
 - oscilador
 - Drude-Lorentz, 54
- monitor
 - celda cuarzo, 33
- monocristales, 19
- movilidad, 20, 56, 86
 - carga, 42
- movilidad electrónica, 22
- número
 - ordinación, 65
- nanopartículas
 - metálicas, 19
- objetivos, 20
- OLED's, 19
- oscilador
 - Drude, 54
 - Lorentz, 54
- óxido
 - de estaño, 20, 58, 68

- de indio, 20, 58
- de zinc, 20
- metálico, *véase también* TCO's, 18
- parámetro
 - red, 78
- parámetros
 - ópticos, 47
 - optoelectrónicos, 65
- parámetro
 - red, 35
- patrones
 - difracción, 78
- películas
 - delgadas, 16, 25, 35
 - amorfás, 19
 - policristalinas, 19
 - funcionalización, 17
- pirolisis, 20
- planos
 - cristalinos, 36
 - difracción, 36
- plasma, 26, 27, 31
- porosidad, 29
- portadores
 - carga, 31, 43
- potencia
 - óptica, 49
- potencial
 - aplicado, 26
 - decaimiento, 41
 - negativo, 26
- probabilidad
 - ionización, 26
- propiedades
 - ópticas, 17
 - electrónicas, 18
 - estructurales, 18, 28
 - magnéticas, 17
 - químicas, 20
- recombinación, 27
- recubrimientos, 16
 - conductores, *véase también* TCO's, 19
- región
 - absorción media, 51
 - infrarrojo cercano, 46
 - ultravioleta, 46
 - visible, 46
- relación
 - Bragg, 36
- resistividad, 19, 41
- rugosidad, 65
- rutilo, 22
- SEM, 38, 39, 69, 85
- semiconductor, 21, 27
 - degenerado, 19
 - dopado, 42
- semiconductora, 17
- sensores
 - gases, 21
- sílica, 20
- silicio, 20
- sistema
 - alto vacío, 26
- sistemas
 - bicapa, 23, 73, 74, 86
 - binarios, 19
 - enfriamiento, 33
 - flujo-masa electrónico, 35
 - monocapas, 25, 28
 - multicomponentes, 19
 - terciarios, 19

- sputtering, 25
- sputtering yield, 27, 28
- sustrato, 17, 26
- tasa
 - depósito, 33
 - ionización, 27
- TCO's, 18, 22, 25, 33, 57
- teoría
 - cinética, 29
- termostato, 33
- transición
 - directa, 21, *véase* band gap, 53
 - indirecta, 21, *véase* band gap, 53
- transiciones
 - electrónicas, 55
- transmitancia, 19, 79
- transparencia
 - óptica, 18
- UPS, 44
- vacancias, 19, 20, 22
- vector
 - red recíproca, 55
- velocidad
 - +probable, 30
 - cuadrática media, 29
 - deriva, 43
 - media, 32
 - promedio, 29
 - relajación del portador, 54
- voltaje
 - Hall, 43
 - transversal, 42
- XPS, 43, 81
- zinc, 19
- zona
 - Crookes, 31